

Reaktivmembranen aus Polyacrylsäure- Palladium-Verbundsystemen

vorgelegt von

Diplom-Chemiker

Andreas Beyer

aus Kassel

Von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften

der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

- **Dr. rer. nat.** -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuß:

Vorsitzender: Prof. Dr. G. Findenegg

Berichter: Prof. Dr. K.-H. Reichert

Prof. Dr. R. Schomäcker

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 30. November 2001

Berlin 2001

D83

Alle praktischen Menschen wollen sich die Welt handrecht machen,
alle Denker wollen sie kopfrecht machen.
Wieweit es jedem gelingt, möge jeder zusehn.

J. W. von Goethe

gewidmet meinen Eltern,
Annelie und Karlheinz Beyer
in Dankbarkeit

ABSTRACT

Beyer, Andreas

Catalytic membranes from polyacrylic acid dispersions and palladium nanoparticles

An interesting approach to improve selectivity and yield in a consecutive reaction is a catalytically active membrane reactor. A porous membrane is impregnated with a catalyst inside (catalytically active membrane). In this concept, reactands and catalyst are coming in contact with each other in a controlled way: when the porosity is large enough, reactands and products can be transported in the porous support by convection. When diffusional transport is minimized, the intermediate product can easily leave the catalyst with the convective stream and the consecutive reaction is minimized. The membranes used for this application are non-permselective.

In this investigation, a way is shown to obtain porous polymer membranes with catalytic activity by interparticle crosslinking of a polyacrylic acid dispersion. Crosslinked polyacrylic acid gels can be dried under retention of their three-dimensional network structure and be prepared in form of thin flat membranes. Catalytic activity is obtained by using the porous membrane structure as a support for palladium nanoparticles. In the general way of preparation, palladium particles are reduced by a reactive hydride (NaBH_4 , LiEt_3BH) and stabilized by a blockcopolymer (polystyrene-block-polyethyleneoxide) in presence of the polymer dispersion before crosslinking. The catalytic properties of the resulting membrane are strongly influenced by the reduction agent, the length of the blockcopolymer and the metal content. By the shown way of membrane preparation, it is possible to vary the porosity and permeability of the membrane by using polymer dispersions with different weight fractions of polymer. For investigating the catalytic properties of the membranes, the gas phase hydrogenation of propyne to propene in a gas flow cell is used as a model reaction. The conversion of Propyne and the selectivity for propene are strongly dependant of the porosity of the membrane. In a very porous membrane, mainly convective reactand flow and a high product selectivity are observed.

ABSTRACT

Beyer, Andreas

Reaktivmembranen aus Polyacrylsäure-Palladium-Verbundsystemen

Ein vielversprechender Ansatz zur Steigerung von Selektivität und Umsatz in einer katalysierten Folgereaktion ist die Verwendung eines katalytischen Membranreaktors. Bei diesem Konzept wird ein Katalysator auf geeignete Weise in einer porösen Membran immobilisiert. In der Membran können Substrat und Katalysator auf kontrollierte Weise in Kontakt gebracht werden. Ist die Porosität der Membran groß genug, so findet der Stofftransport überwiegend konvektiv statt, so dass das Zwischenprodukt den Katalysator mit dem konvektiven Strom schnell und kontrolliert verlassen kann und die Folgereaktion minimiert wird. Die verwendeten Membranen sind nicht permselektiv.

In der vorliegenden Arbeit wird ein Verfahren zur Herstellung von hochporösen, katalytisch aktiven Membranen aus vernetzten Polyacrylsäuredispersionen aufgezeigt. Vernetzte Polyacrylsäure-Gele können unter Erhalt ihrer porösen Struktur gefriergetrocknet und in Form von dünnen Membranen präpariert werden. Eine katalytische Aktivität der Membranen wird erhalten, wenn in der porösen Membranstruktur Palladium-Nanopartikel immobilisiert werden. Im allgemeinen wird das Palladium mit reaktiven Hydriden (NaBH_4 , LiEt_3BH) in Gegenwart der Polymerdispersion reduziert und durch Blockcopolymer stabilisiert (Polystyrol-block-Polyethylenoxid). Die katalytischen Eigenschaften der Reaktivmembran sind stark von der Wahl des Reduktionsmittels, der Länge des Blockcopolymers und dem Metallgehalt abhängig. Durch den gezeigten Syntheseweg ist es weiterhin möglich, die Porosität und Permeabilität der Membran in weiten Bereichen zu beeinflussen. Dies wird durch die Vernetzung von Dispersionen unterschiedlichen Polyacrylsäureanteils erreicht. Die Untersuchung der katalytischen Eigenschaften der Membranen werden anhand der Gasphasenhydrierung von Propin zu Propen in einer Durchflusszelle vorgenommen. Der Umsatz an Propin und die Selektivität für Propen hängen stark von der Porosität der Membran ab. In einer hochporösen Membran sind ein hauptsächlich konvektiver Stofftransport und eine hohe Selektivität für Propen erreichbar.

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits veröffentlicht in:

Deutsche Patentanmeldung Offenlegungsschrift DE 199 18 486 A1

Konferenzbeiträge:

- IUPAC Conference on Macromolecules & Materials 2001, Stellenbosch, Südafrika
- Euromembrane 2000, Jerusalem, Israel
- World Polymer Congress - IUPAC Macro 2000, Warschau, Polen
- Ravello Conference 1999 „New Frontiers for Catalytic Membrane Reactors“, Ravello, Italien

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom Mai 1998 bis Juli 2001 am Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Berlin.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Reichert und Herrn Prof. Dr. Schomäcker für ihre ausgezeichnete Betreuung und Unterstützung bei der Erstellung dieser Arbeit. Die anregenden Diskussionen mit beiden trugen wesentlich zum Gelingen der Arbeit bei.

Marian Patzlaff danke ich für seine überaus engagierte und verlässliche Mitarbeit bei der Durchführung von Messungen und Präparationen. Er hat einen wertvollen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet. Ebenso danke ich Daniela Kunick für Ihre studentische Mitarbeit.

Volker Lippelt gilt mein Dank für die Umsetzung des kinetischen Modells in ein Rechenprogramm, die Durchführung von Modellrechnungen und wichtige Anregungen zu ihrer Interpretation.

Dr. Rolf Liedtke, Ulrich Gernert und François Galbert von der Zentraleinrichtung Elektronenmikroskopie der TU-Berlin möchte ich für die stets unkomplizierte, hilfsbereite und erfolgreiche Zusammenarbeit danken.

Siegfried Winter und Annegret Bögel möchte ich für die praktische Unterstützung während meiner Promotion danken. Diese Hilfe stellte einen wichtigen Beitrag zum Gelingen der Arbeit dar.

Nora Weitbrecht stellte mir ihren Reaktor zur Durchführung von Aktivitätstests in Flüssigphase zur Verfügung, wofür ich mich sehr bedanken möchte. Illdiko Goessl aus dem Teilprojekt B5 des SFB 448 (Prof. Rabe, HU-Berlin) danke ich recht herzlich für ihre Kooperation bei der Durchführung von AFM-Aufnahmen.

Bei den Arbeitsgruppen von Prof. Reichert und Prof. Schomäcker, sowie den sonstigen Mitarbeitern des Instituts bedanke ich mich für die freundliche Aufnahme und Arbeitsatmosphäre und die entgegengebrachte Hilfsbereitschaft.

Die vorliegende Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 448 (Mesoskopische Verbundsysteme) und des Graduiertenkollegs Polymere Werkstoffe finanziell gefördert.

Der Degussa AG, der Th. Goldschmidt AG und der Ciba-Spezialitätenchemie danke ich für die kostenlose Bereitstellung von Katalysatoren und Spezialchemikalien.

Jedoch gilt der größte Dank meiner Familie und meiner Freundin Marion, die mich unterstützt haben wann immer das nötig war.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
1.1	Katalytische Membranreaktoren	3
1.1.1	Prinzipien der Reaktionsführung	3
1.1.1.1	Selektive Produktabtrennung	4
1.1.1.2	Kontrollierte Eduktdosierung	5
1.1.1.3	Reaktivmembran als aktiver Kontaktor	6
1.1.2	Herstellung von katalytisch aktiven Membranen	12
1.1.2.1	Anorganische Reaktivmembranen	12
1.1.2.2	Polymere Reaktivmembranen	13
1.2	Metall-Nanopartikel	14
1.2.1	Bedeutung und Verwendung	14
1.2.2	Synthese von Metallkolloiden in Blockcopolymermizellen	15
1.2.3	Katalyse mit Metallkolloiden	19
1.2.4	Immobilisierung von Metallkolloiden	21
1.3	Poröse Materialien aus Polyacrylsäuredispersionen	23
1.3.1	Eigenschaften und Verwendung von Polyacrylsäure	23
1.3.2	Dispersionspolymerisation von Acrylsäure	24
1.3.3	Vernetzung von Polyacrylsäuredispersionen	25
1.4	Aufgabenstellung	28
2	EXPERIMENTELLER TEIL	30
2.1	Membransynthese	30
2.1.1	Synthese von Polyacrylsäuredispersionen	30
2.1.2	Synthese von Polyacrylsäure/ Palladium-Dispersionen	32
2.1.2.1	Synthese von Palladium-Nanopartikeln in der Polyacrylsäuredispersion	32
2.1.2.2	Getrennte Synthese von Palladium-Nanopartikeln	34
2.1.3	Synthese der Reaktivmembran	34
2.1.3.1	Interpartikuläre Vernetzung der Polyacrylsäurepartikel	34
2.1.3.2	Lösungsmittelaustausch und Gefriertrocknung	38
2.1.4	Nomenklatur der Reaktivmembranen	38
2.2	Membrancharakterisierung	40
2.2.1	Lichtstreuung	40
2.2.2	Elektronenstrahl-Mikrosonde	40
2.2.3	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	41
2.2.4	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	42
2.3	Katalytische Messungen	43
2.3.1	Katalytische Hydrierungen im Membranreaktor (Gasphase)	43
2.3.2	Katalytische Hydrierung mit Festbettschüttung (Gasphase)	45
2.3.3	Katalytische Hydrierung in Flüssigphase	46

3	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	48
3.1	Membrancharakterisierung	48
3.1.1	Membranstruktur	48
3.1.2	Katalysatorstruktur	55
3.1.2.1	Getrennte Synthese von Palladium-Nanopartikeln	56
3.1.2.2	Palladiumpartikelsynthese in der Polyacrylsäuredispersion	59
3.1.3	Elementarzusammensetzung	69
3.2	Katalytische Messungen.....	71
3.2.1	Aktivitätstests in Flüssigphase	72
3.2.2	Aktivitätsvergleich im Membranreaktor	74
3.2.3	Selektivhydrierungen mit Reaktivmembranen	77
3.2.3.1	Reproduzierbarkeit der Versuche.....	80
3.2.3.2	Nutzung der Membranfläche	81
3.2.3.3	Stabilität der Membran	83
3.2.3.4	Variation des Porosität	86
3.2.3.5	Variation des Palladiumgehaltes	96
3.2.3.6	Variation des Reduktionsmittels	99
3.2.3.7	Variation des Blockcopolymers	101
3.2.3.8	Vergleich von Reaktivmembran und Festbett-Katalysatoren	106
3.3	Modellierung der Membrankatalyse	110
3.3.1	Vorgehensweise.....	110
3.3.2	Ermittlung der Reaktionsordnungen und Geschwindigkeitskonstanten	114
3.3.3	Übertragung des Modells auf andere Membranen	120
3.3.4	Ermittlung der Temperaturabhängigkeit	129
4	ZUSAMMENFASSUNG	133
5	AUSBLICK	135
6	ANHANG.....	138
6.1	Abkürzungen und Symbole	138
6.2	Chemikalien	140
6.3	Maple Arbeitsblätter	141
7	LITERATURVERZEICHNIS	147

1 Einleitung

Katalytische Verfahren nehmen in der chemischen Industrie eine Schlüsselstellung ein. Die überragende Bedeutung der Katalyse in der chemischen Technik geht daraus hervor, dass etwa 75 % aller Chemikalien unter Verwendung von Katalysatoren hergestellt werden [1]. Man unterscheidet zwischen homogener und heterogener Katalyse. Bei der homogenen Katalyse gehört der Katalysator der gleichen Phase an wie das Reaktionssystem (z. B. flüssiger Katalysator in flüssiger Reaktionsmischung gelöst); bei der heterogenen Katalyse liegt der Katalysator im allgemeinen als Feststoff vor, d.h. die Reaktanden (flüssig oder gasförmig) und der Katalysator sind einander berührende, jedoch verschiedene Phasen [2]. Bei vielen bedeutenden heterogen katalysierten Reaktionen ist das gewünschte Produkt das Zwischenprodukt einer Folgereaktion, wie z.B. bei partiellen Hydrierungen und Oxidationen. Die wichtigste Zielstellung solcher Reaktionen ist der möglichst selektive Erhalt des Zwischenproduktes bei einem akzeptablen Umsatz des Ausgangsstoffes. In konventionellen katalytischen Festbettreaktoren mit Katalysatorschüttung ist die Produktselektivität oft durch Stofftransporteinflüsse vermindert. Ein vielversprechender Ansatz zum Erhalt von hohen Selektivitäten und gleichzeitig akzeptablen Umsätzen in Folgereaktionen sind katalytische Membranreaktoren [3, 4]. Bei diesem Konzept wird ein Katalysator auf geeignete Weise in einer porösen Membran immobilisiert. In einer solchen katalytischen Schicht können Substrat und Katalysator auf kontrollierte Weise in Kontakt gebracht werden. Ist die Porosität der Membran groß genug, so findet der Stofftransport überwiegend konvektiv statt, so dass das Zwischenprodukt den Katalysator mit dem konvektiven Strom schnell und kontrolliert verlassen kann. Stofftransport durch Diffusion oder Rückvermischung im Katalysator können weitgehend ausgeschlossen werden, so dass die Folgereaktion minimiert wird.

Die hier untersuchten Membranen trennen nicht physikalisch und besitzen keine Permselectivität - Eigenschaften die für Membranen in klassischen Einsatzfeldern (z. B. Filtration, Umkehrosmose, Gasseparation) Voraussetzung sind. Vielmehr handelt es sich um eine poröse Schicht mit katalytischer Aktivität. Membranen solchen Typs gehorchen folgender Membrandefinition: „(...) künstlich hergestellte flächige Gebilde, die fluide Phasen oder zwei Volumina einer Phase mit unterschiedlicher Zusammensetzung voneinander zu trennen imstande sind und deren Fähigkeit darin besteht, Stoffaustausch

zwischen ihnen zu ermöglichen (...)“ [5]. Zudem hat der Begriff Membran für feste, poröse, nicht permselektive und katalytische Schichten einen festen Eingang in das neuere Gebiet der katalytischen Membranreaktoren gefunden [6, 7], so dass er auch in dieser Arbeit uneingeschränkt verwendet wird.

Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung von Reaktivmembranen mit kontrollierbaren Eigenschaften bezüglich des Stofftransports durch die Membran und der Aktivität des Katalysators in der Membran. Vorgestellt wird eine Methode, wie poröse Membranen mit katalytischer Aktivität durch die interpartikuläre Vernetzung (Makrogelierung) von Polyacrylsäurepartikeln hergestellt werden können. Als katalytische Komponente dienen Palladium-Nanopartikel, die in der polymeren Membran immobilisiert sind. Die erhaltenen Membranen werden in ihrem Aufbau charakterisiert und in einer katalytischen Folgereaktion (Hydrierung von Propin) getestet. Zur Abrundung und Interpretation der Ergebnisse dient eine mathematische Modellierung der Reaktionskinetik.

Die folgenden Abschnitte geben zum Verständnis der vorliegenden Arbeit einen Überblick über den Stand der Forschung in folgenden Gebieten: Katalytische Membranreaktoren (Abschnitt 1.1), Metall-Nanopartikel (Abschnitt 1.2) und poröse Materialien aus Polyacrylsäuredispersionen (Abschnitt 1.3). Die ausführliche Beschreibung der Aufgabenstellung dieser Arbeit wird in Abschnitt 1.4 vorgestellt, der dieses Einleitungskapitel abschliesst.

1.1 Katalytische Membranreaktoren

Ein Membranreaktor ist per Definition eine Einheit, in der Stofftrennung und Katalyse gleichzeitig ausgeführt werden [8]. Damit gelingt es, zwei klassische Schritte eines chemischen Prozesses in einer Einheit zusammenzufassen. Ende der 1960er Jahre wurde die Idee entwickelt, den Umsatz gleichgewichtslimitierter Reaktionen in einem katalytischen Membranreaktor zu steigern, indem ein Produkt durch eine selektive Membran entfernt werden sollte [9, 10, 11]. Studiert wurde das Konzept zunächst anhand der Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen. Im Laufe der Jahre dehnte sich die Erforschung katalytischer Membranreaktoren auf weitere Reaktionstypen aus. Beispielfhaft seien selektive Hydrierungen, selektive Oxidationen, die Dimerisierung von Olefinen und enzymatische Reaktionen genannt. Trotz vielversprechender Entwicklungen kam jedoch bislang noch kein katalytisches Membranverfahren zur technischen Anwendung.

Diese Einführung in das Gebiet der katalytischen Membranreaktoren gibt eine kurze Übersicht über die verschiedenen Prinzipien der Reaktionsführung in katalytischen Membranreaktoren und die Herstellungsmethoden von reaktiven Membranen. Umfassende Informationen über das Gebiet der katalytischen Membranreaktoren geben die zahlreich erschienenen Übersichten [6, 7, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21].

1.1.1 Prinzipien der Reaktionsführung

Im Laufe der Entwicklung von katalytischen Membranreaktoren haben sich drei wesentliche Funktionstypen herausgebildet [7]. Der Schwerpunkt der Darstellung liegt hierbei auf dem zuletzt beschriebenen Typ, dem aktiven Membrankontaktor (Abschnitt 1.1.1.3). Das Prinzip des aktiven Membrankontaktors bildet die Grundlage der vorliegenden Arbeit und wird in Abschnitt 1.1.1.3 ausführlicher dargestellt. Zur Vollständigkeit werden zuvor die beiden anderen Typen, selektive Produktabtrennung und kontrollierte Eduktdosierung, vorgestellt.

1.1.1.1 Selektive Produktabtrennung



Abbildung 1-1: Prinzip der selektiven Produktabtrennung in katalytischen Membranreaktoren

Bei diesem Reaktortyp wird der Umsatz einer gleichgewichtslimitierten Reaktion durch die selektive Abtrennung eines Produktes gesteigert (Abbildung 1-1). Auf diese Weise können Umsätze erzielt werden, die oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichtsumsatzes liegen. Es ist aber auch möglich, den gleichen Umsatz des konventionellen Reaktors bei niedrigeren Temperaturen zu erzielen. Die Vorteile einer solchen Fahrweise sind die Energieersparnis, die langsamere Deaktivierung des Katalysators und die Unterdrückung von Nebenreaktionen, die bei höherer Temperatur auftreten. Die am häufigsten studierte Anwendung für diesen Reaktortyp sind Dehydrierungen verschiedener Kohlenwasserstoffe [6]. Dies ist darin begründet, dass sich Wasserstoff im Vergleich zu anderen Gasen sehr selektiv abtrennen lässt. Dichte Membranen aus Palladium oder Palladiumlegierungen werden intensiv erforscht, da sie sehr selektiv für den Transport von Wasserstoff sind [15]. Nachteile solcher Membranen sind u.a. die geringen Permeabilitäten/ Flüsse und ihre hohen Kosten. Beim Einsatz poröser Membranen (z.B. aus Keramik) kann die Permeabilität erhöht werden, jedoch sinkt hierbei die Selektivität für das abgetrennte Produkt. Als Konsequenz kann auch ein Edukt durch die Membran transportiert und entfernt werden, wodurch der Umsatz vermindert wird. Außer Dehydrierungen wurden in diesem Reaktortyp auch Wassergas-Shift-, Steam-Reforming- und H_2S - Zerfallsreaktionen untersucht [6].

1.1.1.2 Kontrollierte Eduktdosierung

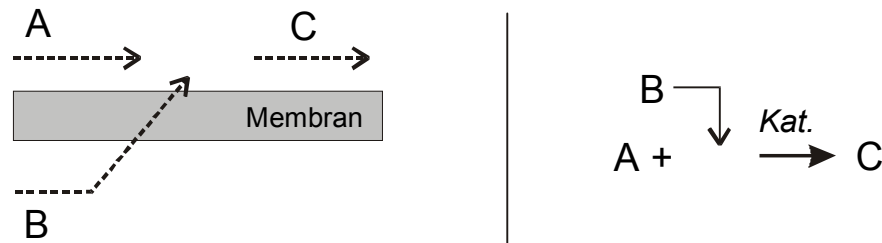


Abbildung 1-2: Prinzip der kontrollierten Eduktdosierung in katalytischen Membranreaktoren

Bei dem zweiten Typ von katalytischen Membranreaktoren wird ein Edukt durch die Membran kontrolliert zudosiert, wodurch seine Konzentration gering gehalten werden kann (Abbildung 1-2). Bei Neben- und Folgereaktionen kann durch die Reduzierung der Konzentration eines Reaktanden die Selektivität verbessert werden. Im Falle eines konventionellen Festbettreaktors sinkt die Selektivität bei hoher Eingangskonzentration der Reaktanden, da auch die Neben- und Folgereaktionen schneller ablaufen. Eine geringe Eingangskonzentration hingegen wirkt sich durch eine verminderte Reaktionsgeschwindigkeit negativ auf den Umsatz aus. Mit katalytischen Membranreaktoren sind hohe Selektivitäten bei hohen Umsätzen erreichbar, wobei bei günstiger Reaktionsführung die Abtrennung von unerwünschtem Produkt oder nicht umgesetztem Edukt vermieden werden kann. Ein klassisches Feld für diese Reaktionsführung in Membranreaktoren sind partielle Oxidationen [6]. Beide Reaktanden werden separat zugeführt, wobei die Membran für einen der beiden durchlässig und in vielen Fällen selbst katalytisch aktiv ist, so dass die Reaktion an der Membranoberfläche abläuft.

1.1.1.3 Reaktivmembran als aktiver Kontaktor

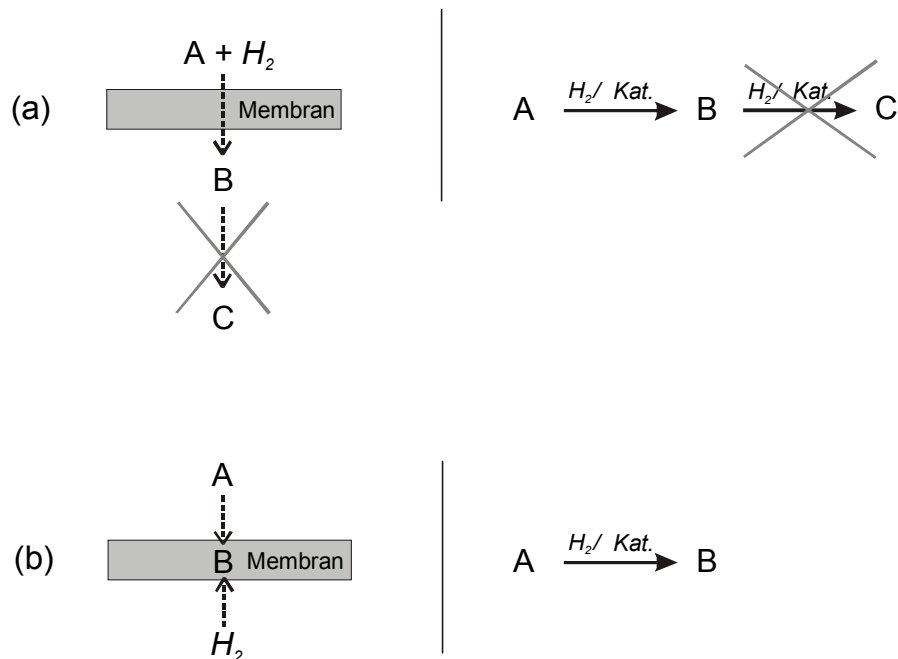


Abbildung 1-3: Prinzipien des aktiven Membrankontaktors am Beispiel einer Hydrierung. (a) Zuführung der Edukte von der selben Seite und selektive Steuerung einer Folgereaktion; (b) Zuführung der Edukte von verschiedenen Seiten (Phasentrennung) und Aktivitätserhöhung

In diesem Fall ist die Membran selbst katalytisch aktiv. Sie hat die Funktion einer katalytischen Schicht, in der die Reaktanden unter kontrollierten Bedingungen mit dem Katalysator in Kontakt gebracht und umgesetzt werden (Abbildung 1-3). Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Reaktionsführungen in Membranreaktoren muss die Membran in diesem Fall nicht permselektiv für einen der Reaktanden sein. Voraussetzung für dieses Reaktorkonzept ist aber, dass die Membran selbst katalytisch aktiv ist. Dies ist bei den zuvor besprochenen Membranreaktorkonzepten wiederum nicht zwingend. Dort kann eine konventionelle, nicht katalytisch aktive, aber permselektive Membran mit einem konventionellen Katalysator zusammenwirken. Die chemische Umsetzung am Katalysator und die Separation sind aufeinanderfolgende Schritte.

Im Membran-Kontaktor werden poröse Membranen eingesetzt, deren Material katalytisch aktiv ist oder in die ein Katalysator eingebettet ist (Abbildung 1-4). Im Fall einer permselektiven Membran finden Reaktion und Separation am gleichen Ort statt. Im Fall

einer nicht permselektiven Membran wird auf eine physikalische Trennung verzichtet – die Membran dient hier als reaktive Zone, in der die Reaktanden unter kontrollierten Bedingungen umgesetzt werden.

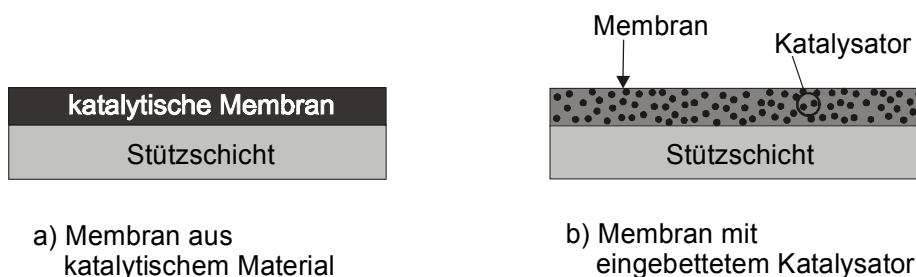


Abbildung 1-4: verschiedene Membran-Katalysator-Kombinationen. (a) Membran aus katalytisch aktivem Material; (b) Katalysator in Membran eingebettet

Der Membrankontaktor wird meist für Dreiphasenreaktionen (Gas-Flüssig-Fest) verwendet. Ein klassisches Beispiel für diesen Reaktionstyp ist die Hydrierung eines Kohlenwasserstoffs in der Flüssigphase unter Verwendung eines geträgerten Katalysators. Solche Reaktionen sind oftmals transportlimitiert, da der Wasserstoff von der Gasphase durch die Flüssigphase zum aktiven Zentrum transportiert werden muss. Eine Membran kann hingegen als Trennschicht zwischen der Flüssig- und der Gasphase dienen. Der Wasserstoff wird unter Umgehung der Flüssigphase direkt zum aktiven Zentrum in der katalytischen Membran transportiert, wo er auf das Substrat trifft. Das Produkt wird an oder in der Membran gebildet und konvektiv abtransportiert (s. Abbildung 1-3, b). Neben der Umgehung von Transportlimitierungen entfällt die Abtrennung des Katalysators vom Reaktionsgemisch durch die Einbettung in eine Membran. Torres und Peureux untersuchten das Phasentrennungs-Membran-Prinzip am Beispiel der Nitrobenzol-Hydrierung anhand von theoretischen und experimentellen [22, 23] Studien. Als Membran diente eine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Membran mit eingelagertem Platin, die auf einen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Träger aufgebracht war. Hohe Aktivitäten des Katalysators werden erzielt, wenn der Wasserstoff auf Seiten der aktiven $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht zugeführt wird, wodurch Stofftransporthemmungen weitgehend vermieden werden [22]. Pan machte die gleiche Beobachtung bei der Hydrierung von Zimtaldehyd mit Membranen gleichen Typs [24]. Vitulli hydrierte p-Chlornitrobenzol und erzielte mit dem Membranreaktor eine höhere Selektivität im

Vergleich zum Trägerkatalysator. Dies konnte mit der verbesserten Wasserstoffzufuhr durch die Membran erklärt werden [25]. Tilgner erzielte durch die Trennung von Gas- und Flüssigphase mit einer katalytisch aktiven mikroporösen Membran (Sol-Gel) eine bis zu zehnfach höhere effektive Reaktionsgeschwindigkeit bei der Hydrierung von 1-Tetradecen im Vergleich zum konventionellen Satzreaktor [26, 27]. Die gleiche Beobachtung wurde bei der Dehydrierung von Methanol mit einer Ag/ γ -Al₂O₃-Membran gemacht [28].

Neben dem Prinzip der Phasentrennung (Abbildung 1-3, b) wird in jüngster Zeit auch ein weiteres Anwendungskonzept diskutiert. In diesem Fall werden beide Edukte der Membran nicht von verschiedenen, sondern von der gleichen Seite zugeführt (Abbildung 1-3, a). Dieses Konzept hat zum Ziel, die Selektivität in einer katalytischen Folgereaktion zu erhöhen (Gl. 1-1):



Solche Reaktionen werden bisher z.B. in katalytischen Festbettreaktoren durchgeführt. Um die Vorteile des Membrankonzepts verstehen zu können, sollen zunächst die Nachteile des Festbettreaktors erläutert werden.

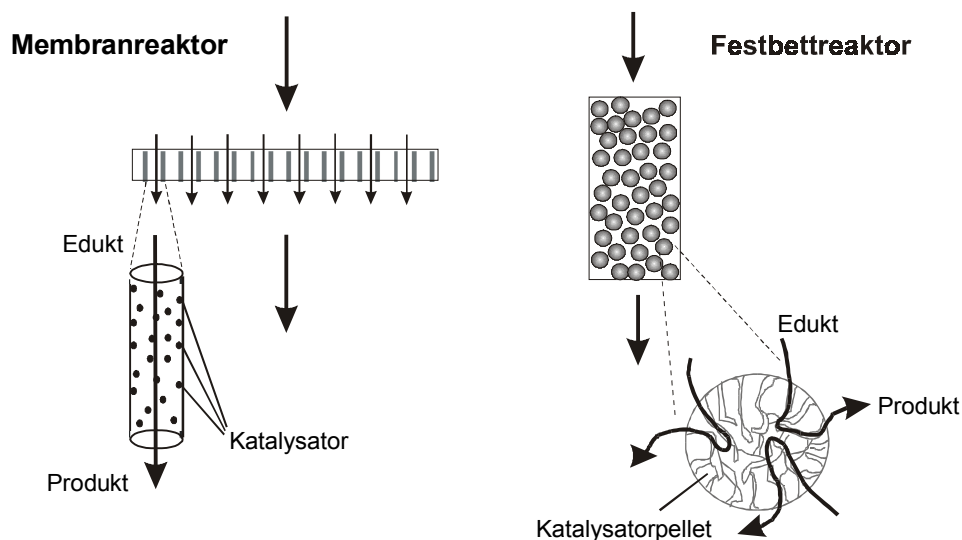


Abbildung 1-5: Reaktionsprinzip des Membranreaktors (Kontaktor, Durchfluss der Reaktanden von gleicher Seite) im Vergleich mit konventionellem Festbettreaktor (Schüttung von Katalysatorpellets)

In konventionellen katalytischen Festbettreaktoren wird eine Schüttung aus porösen Katalysatorpellets eingesetzt (Abbildung 1-5, rechts). Betrachtet werden soll die katalytische Folgereaktion der Eduktes A zum gewünschten Zwischenprodukt B, das zu C weiterreagieren kann. Dieses Schema trifft z. B. auf selektive Hydrierungen von mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu.

Der Stofftransport der Reaktanden A und H₂ in das Katalysatorpellet erfolgt durch Diffusion. Am katalytisch aktiven Zentrum im Inneren des Pellets wird das Zwischenprodukt B gebildet und ebenfalls durch Diffusion abtransportiert. Da der Stofftransport durch Diffusion sehr langsam und nicht kontrollierbar ist, findet die unerwünschte Folgereaktion von B zu C statt, wenn B das Pellet nicht schnell genug verlässt. Die Selektivität nach Gl. 1-2 ist in diesem Fall definiert als Anteil des gewünschten Produktes B an allen gebildeten Produkten (einschliesslich der auftretenden Nebenprodukte):

$$\text{Selektivität} = \frac{n_B}{n_B + n_C + n_{\text{Nebenprodukt}}} \quad \text{Gl. 1-2}$$

Durch den langsamen diffusiven Abtransport des Zwischenproduktes B ist dessen Konzentration am Katalysatorkorn erhöht, wodurch die Geschwindigkeit der Folgereaktion zu C steigt und die Selektivität sinkt.

Die erhöhte Konzentration von B im Katalysatorkorn ist messtechnisch nicht zugänglich. Bei der formalkinetischen Betrachtungsweise wird der Geschwindigkeitsanstieg der Folgereaktion durch eine Erhöhung der Konstante k_2 (Gl. 1-1) ausgedrückt - während in der Realität die Konzentration des Zwischenproduktes am Reaktionsort und nicht die Geschwindigkeitskonstante erhöht ist. Es handelt sich dann nicht mehr um die mikrokinetische Geschwindigkeitskonstante, sondern um eine effektive, durch Stofftransport beeinflusste makrokinetische Konstante $k_{2,\text{eff}}$. Das Verhältnis der Konstanten $k_{1,\text{eff}}$ und $k_{2,\text{eff}}$ (s. Gl. 1-1) bestimmt die Selektivität der Reaktion. Je stärker $k_{2,\text{eff}}$ relativ zu $k_{1,\text{eff}}$ erhöht ist, desto schneller sinkt die Selektivität für das Zwischenprodukt B. Dies wird in Abbildung 1-6 anhand einer Modellrechnung für eine Reaktion zweiter Ordnung gezeigt, wobei $k_{1,\text{eff}}$ konstant gehalten und $k_{2,\text{eff}}$ variiert wurde. In jedem Fall sinkt die Selektivität mit steigendem Umsatz an Edukt, da wegen der steigenden Konzentration an Zwischenprodukt die Geschwindigkeit der Folgereaktion ansteigt.

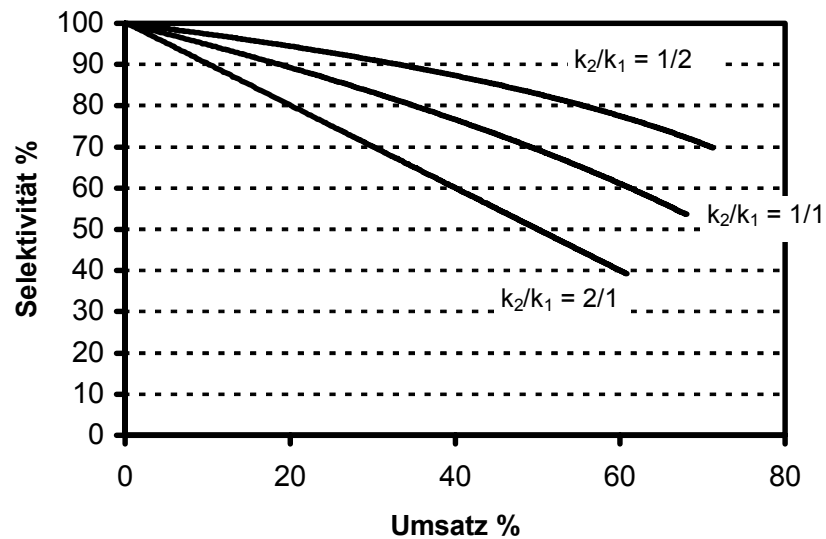


Abbildung 1-6: Umsatz-Selektivitätsdiagramm für eine Folgereaktion (Modellrechnung mit Reaktion 2. Ordnung). Variation des Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten des ersten (k_1) und zweiten (k_2) Reaktionsschrittes

Eine quantitative Darstellung einer heterogen katalysierten Reaktion mit überlagerten Stofftransporteffekten anhand einer Folgereaktion 1. Ordnung wird in der Literatur gegeben [29]. Die technisch interessante Gasphasenhydrierung von 1,3-Cyclooctadien (COD) mit Pd auf Al_2O_3 wurde bezüglich ihrer Kinetik untersucht. In diesem Fall ist die Kinetik vom Langmuir Hinshelwood-Typ, mit der sich viele heterogen katalysierten Gasphasenreaktionen beschreiben lassen. Aus der Modellierung von Kinetik und Stofftransport konnten die optimalen Eigenschaften des Katalysators hergeleitet werden (Schichtdicke, Desaktivierung), die für eine 100% selektive Hydrierung zum Zwischenprodukt Cycloocten eingestellt werden müssen [30]. In vielen industriellen partiellen Hydrierungen werden unporöse Katalysatorträger eingesetzt, bei denen der diffusive Stofftransport weitgehend ausgeschaltet ist. Diese Katalysatoren haben aufgrund ihrer geringen Oberfläche eine verminderte Aktivität. Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung der Selektivität ist eine teilweise Desaktivierung des Katalysators. Technische Prozesse werden häufig bei geringen Umsätzen gefahren, wodurch die Selektivität auf hohem Niveau bleibt. Dieses Prozess-Design resultiert in großvolumigen Reaktoren und hohen Recyclingraten von nicht umgesetztem Edukt.

Das Konzept des Membranreaktors hingegen hat zum Ziel, die Selektivität für das Zwischenprodukt B einer Folgereaktion zu erhöhen (Abbildung 1-5, links). Eingesetzt wird eine poröse Membran, in deren Poren sich der Katalysator befindet. Der Stofftransport der Reaktanden durch die Membran findet im wesentlichen konvektiv statt. Er kann durch die Einstellung der geeigneten Porengröße und des Druckgradienten über die Membran gesteuert werden. Somit wird eine definierte, kurze Kontaktzeit der Reaktanden mit dem katalytischen Zentrum erreicht. Das Zwischenprodukt kann mit dem konvektiven Stoffstrom durch eine entsprechend dünne Membran schnell abtransportiert werden, so dass die Folgereaktion vermieden wird. Für die Umsetzung dieses Reaktionsprinzips gibt es bereits einige Beispiele in der Literatur.

Golman beschrieb einen Membranreaktor diesen Typs mit einem mathematischen Modell unter nichtisothermen Bedingungen. Er konnte zeigen, dass die Selektivität und der Umsatz einer Folgereaktion stark vom konvektiven Fluss in den Makroporen der Membran beeinflusst werden [3]. Lambert et. al. vergleichen zwei Membrankonzepte bei der Hydrierung von Acetylen und 1,3-Butadien: die Anströmung von zwei unterschiedlichen und die Durchströmung von der gleichen Seite. Die höchsten Selektivitäten wurden gemessen, wenn die Pd/ γ -Al₂O₃ Membran von dem Edukt-Wasserstoff-Gemisch durchströmt wurde. Dieser Befund wird mit der verkürzten Kontaktzeit des Gemisches am Katalysator erklärt [4]. Lange hydrierte 2-Hexin bzw. 1,3-Hexadien in der Flüssigphase, indem er die Substrate unter Wasserstoffdruck durch eine mikroporöse Membran mit Platinkatalysator presste. Die Folgereaktion zum unerwünschten n-Hexan konnte bei beiden Substraten verhindert werden. Bei geeigneter Wahl der Reaktionsbedingungen findet keine Rückvermischung der Reaktanden und Produkte in den Mikroporen statt [27]. Ziegler setzte mit Palladium und Titandioxid anorganisch modifizierte Polymere Membranen zur Hydrierung von 5 % Propin in Propen ein und erzielte hohe Selektivitäten. Der Stofftransport erfolgte jedoch im wesentlichen durch Knudsendiffusion [40].

1.1.2 Herstellung von katalytisch aktiven Membranen

In diesem Kapitel sollen verschiedene Methoden vorgestellt werden, mit denen Membranen erhalten werden können, die eine intrinsische katalytische Aktivität besitzen (vgl. Abbildung 1-4).

1.1.2.1 Anorganische Reaktivmembranen

Die wichtigsten Vorteile anorganischer Membranen sind ihre Temperaturbeständigkeit und chemische Widerstandsfähigkeit. Mit porösen Keramik- oder Zeolithmembranen werden brauchbare Permeabilitäten im Vergleich zu dichten Metall-Membranen erzielt, weshalb diese von großem Interesse sind. Nachteilig sind die zumeist aufwendigen und teuren Herstellungsmethoden dieser Membranen, was eine breite technische Anwendung bisher verhindert hat. Zudem sind die Struktur und die dadurch bedingten Stofftransporteigenschaften poröser Gläser oder Keramiken in engem Rahmen durch ihr Herstellungsverfahren festgelegt, wodurch solche Reaktivmembranen im allgemeinen nur für eine kleine Gruppe von Anwendungen einsetzbar sind.

Imprägnierungstechniken werden benutzt, um Platin-Cluster [31] oder Palladium [32] in γ - Al_2O_3 -Membranen einzulagern. Ionenaustausch-Methoden mit spezifischen Wasch- und Trocknungsschritten führen zu fein dispergierten Platin-Partikeln mit homogener Beladung in Silizium- oder Aluminium-Membranen. Solche Platin-Membran-Katalysatoren zeigen Eigenschaften, die konventionellen Katalysatoren ohne Membran Effekt sehr ähnlich sind [33]. Eine weitere Technik zur Herstellung poröser anorganischer Membrankatalysatoren ist das Sol-Gel-Verfahren, mit dem metallbeladene Oxide und Mischoxide erhalten werden [34, 35, 36]. Lange und Tilgner benetzten einen Träger mit einem metallhaltigem Sol, welches auf seiner Oberfläche geliert. Nach vorsichtiger Trocknung und Kalzinierung erhielten sie eine mikroporöse, amorphe und katalytisch aktive Membran [26, 27, 37].

1.1.2.2 Polymere Reaktivmembranen

Im Vergleich zu anorganischen Membranen ist der Einsatz von Polymermembranen in Membranreaktoren wenig erforscht. Dies ist durch ihre geringe Temperaturbeständigkeit begründet, was die Anwendung bei vielen technisch wichtigen Reaktionen ausschliesst. Zudem sind Polymermembranen gegen organische Lösungsmittel und aggressive Reagenzien wenig beständig. Daher blieb die Biokatalyse bislang ihr wichtigstes Anwendungsfeld. Die Vorteile liegen in ihren guten Trenneigenschaften, der einfachen Herstellung und vergleichsweise geringen Kosten.

Tröger und Fritsch mischten gelöste Metallcluster mit Poly(amid-imid)-Lösungen und erhielten nach Verdampfung des Lösungsmittels dichte, katalytisch aktive Polymermembranen [38]. Orlich und Kempin versetzten mit Polyvinylalkohol stabilisierte Pd-Kolloide mit einer reinen Polyvinylalkohol-Lösung und erhielten nach einem physikalisch/ chemischen Vernetzungsprozess poröse Membranen [39].

Eine weitere Methode ist das Tränken einer polymeren Membran mit Metallsalz und anschließender Reduktion mit reaktiven Hydriden. Ziegler et. al. tränkten poröse, anorganisch modifizierte Polymermembranen mit einer Lösung von Palladiumacetat und reduzierten anschließend mit Natriumborhydrid [40]. Liu et al. tränkten Hohlfasern aus Cellulose-Acetat mit einem Palladium-Stabilisator-Gemisch und reduzierten anschließend mit Hydrazin oder Natriumborhydrid [41, 42].

1.2 Metall-Nanopartikel

1.2.1 Bedeutung und Verwendung

Die Erforschung kolloidaler Metallpartikel begann spätestens 1663, als der Arzt Andreas Cassius erstmals den nach ihm benannten „Cassiusschen Goldpurpur“ näher beschrieb. Bei dieser Substanz handelt es sich um eine Mischung von kolloidalem Gold und kolloidalem Zinndioxid, die noch heute zum Färben von Glas und Porzellan dient. Das rot gefärbte Goldrubinglas z.B. besteht aus einer kolloidalen Lösung von Gold in Glas. Die Experimente mit Goldsolen wurden u.a. von Faraday im 19. Jahrhundert fortgeführt. Spätere Untersuchungen zeigten, dass die optischen Eigenschaften der Goldkolloide von ihrer Partikelgröße abhängen und bis heute sind sie ein häufig benutztes Modellsystem der Metall-Kolloidforschung [43, 44].

Neben den optischen Besonderheiten haben Metallkolloide aufgrund ihrer geringen Größe weitere interessante Eigenschaften. Beim Übergang auf die nanoskopische Größenordnung ändern sich elektrische und magnetische Eigenschaften von Metallen abrupt. Ferromagnetische Materialien sind aus einer großen Anzahl magnetischer Domänen aufgebaut. Unterhalb einer kritischen Partikelgröße existiert aber nur noch eine Domäne und die Magnetisierung der Partikel erreicht einen maximalen Grenzwert (Superparamagnetismus). Ferner wurden beim Übergang in den Nanoskopischen Maßstab, also auf die Ebene molekularer Cluster, Änderungen der quantenphysikalischen Eigenschaften von Metallpartikeln beobachtet [45].

Das besondere Augenmerk gilt jedoch den katalytischen Eigenschaften der Edelmetall-Nanopartikel (s. auch Abschnitt 1.2.3). Durch ihre geringe Teilchengröße besitzen sie eine hohe spezifische Oberfläche und ein hohes Verhältnis von Oberflächenatomen zur Gesamtatomzahl. Durch die Wahl des geeigneten Stabilisators sollte eine gezielte Steuerbarkeit der Aktivität und Selektivität einer katalysierten Reaktion erreichbar sein.

Für die Synthese von Metallkolloiden sind eine Anzahl verschiedener Methoden entwickelt worden. Zu den physikalischen Methoden zählen die Thermolyse organometallischer Verbindungen, photochemische Methoden, Synthesen aus der Gasphase (Chemical Vapor Deposition) [46], Elektronenstrahl-Lithographie u.a. Die einfachste und am häufigsten angewandte Methode ist jedoch die chemische Reduktion von Metallsalzen in Lösung

unter Anwesenheit von Stabilisatoren. Diese bremsen das Partikelwachstum und stabilisieren die Metallpartikel in kolloidaler Form. Als Stabilisatoren dienen grenzflächenaktive Stoffe, wie z.B. niedermolekulare Tenside und Liganden, funktionelle Polymere und Copolymere. Die Größe und katalytischen Eigenschaften der Metallkolloide können durch Herstellungsbedingungen und Wahl der Stabilisatoren variiert werden. Über diese klassischen Methoden der Nanopartikelsynthese wurden zahlreiche Übersichtsartikel publiziert [47, 48, 49, 50].

Der Nukleations-/ Wachstumsprozess in Lösung ist jedoch mit dem Auftreten hoher Grenzflächenenergien verbunden und erfordert im allgemeinen relativ hohe Mengen an Stabilisator. Für den Erhalt eines stabilen Systems muss die Konzentrationen an Partikeln gering gehalten werden, was für technische Anwendungen von Nachteil ist. Eine Aufkonzentration führt normalerweise zur Destabilisierung der Kolloide. Ein weiteres ungelöstes Problem ist die gezielte Steuerung von Größe und Form der Partikel. In vielen Fällen weisen die Partikel eine breite Größenverteilung auf. Die Reproduzierbarkeit der Partikelgröße ist oftmals nicht zufriedenstellend [46] und der genaue Mechanismus der Partikelbildung unklar.

1.2.2 Synthese von Metallkolloiden in Blockcopolymermizellen

Vielversprechende Perspektiven für die Herstellung metallischer Nanopartikel definierter und reproduzierbarer Größe bieten Systeme, die durch einen hohen Grad von Selbstorganisation gekennzeichnet sind. Moleküle wie Tenside, Liganden und Blockcopolymere zeigen solche Selbstorganisation (self assembly) durch eine spontan und dynamisch verlaufende Aggregation von Einzelmolekülen zu Mizellen, inversen Mizellen, Vesikeln oder auch Filmen und lamellaren Phasen. Diese Aggregate sind thermodynamisch stabile Systeme von nanoskopischer Dimensionen und in vielen Fällen von gleicher Größe und Gestalt (Monodispersität). Die Idee besteht nun darin, diese Kompartimente als abgeschlossene „Nanoreaktoren“ zu benutzen, durch deren definierte Größe und Gestalt auch die Größe und Gestalt der entstehenden Partikel festgelegt ist. In ihrem Inneren enthalten sie das Metallsalz. Wird nun die Reduktionsreaktion initiiert, so wachsen innerhalb der Nanoreaktoren Metallpartikel heran, die im Idealfall monodispers sind.

Amphiphile Blockcopolymere haben in jüngster Zeit einen vielseitigen Einsatz zur Strukturkontrolle nanoskopischer Materialien gefunden [51]. Ihre molekulare Struktur besteht aus mindestens zwei Blöcken, die jeweils aus identischen Monomeren aufgebaut sind und von denen der eine hydrophil und der andere hydrophob ist (Abbildung 1-7).

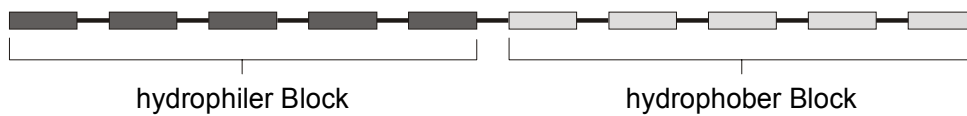


Abbildung 1-7: Struktur eines amphiphilen Blockcopolymers

In dem hydrophil-hydrophoben Doppelcharakter sind sie klassischen Tensiden analog. Blockcopolymere bieten aber weitaus mehr Variationsparameter in ihrer Struktur und molekularem Aufbau. Die chemische Zusammensetzung (monomere Wiederholungseinheiten, funktionelle Monomere), die Blocklänge und die Blockstruktur (linear, verzweigt) können beliebig variiert und für die jeweilige Anwendung maßgeschneidert werden. Eine ausführliche Übersicht über Blockcopolymerzusammensetzungen und die vielfältigen Synthesemethoden (im allgemeinen durch Living Polymerization) ist bei Förster zu finden [51]. Blockcopolymere zeigen im allgemeinen ein komplexes Phasenverhalten. Neben sphärischen und zylindrischen Mizellen wurden auch kubische, hexagonale, zylindrische und lamellare Phasen beobachtet [51]. Dabei sind Blockcopolymere nicht nur zur Stabilisierung von Öl-Wasser-Grenzflächen einsetzbar, sondern zur Stabilisierung jeglicher Grenzflächen zwischen Materialien mit verschiedenen Kohäsionsenergien. Durch ihr hohes Molekulargewicht, gepaart mit ihren hydrophob/hydrophilen Eigenschaften wirken Blockcopolymere als sterische und elektrostatische Stabilisatoren, während der Stabilisierungsmechanismus klassischer niedermolekularer Tenside rein elektrostatisch ist. Blockcopolymer-Aggregate zeichnen sich durch eine hohe kinetische Stabilität aus und ihre Lebensdauer kann bis in den Sekunden-, Minuten- oder Stundenmaßstab reichen, abhängig von der chemischen Zusammensetzung und den Blocklängen. Dies ist ebenfalls ein gravierender Unterschied zu niedermolekularen Tensiden, deren Strukturen nur im Millisekundenbereich stabil sind. Durch die genannten Eigenschaften sind amphiphile Blockcopolymere als Templat für die

Synthese nanoskopischer Strukturen prädestiniert, z.B. die Synthese mesoporöser Silikate [52]. Die Synthese von Metall-Nanopartikeln wird meist in sphärischen Mizellen vorgenommen [53]. Sie bilden sich in Flüssigkeiten, in denen nur einer der beiden Blöcke löslich ist. In ihrem Kern sammelt sich das Metallsalz, sofern dieses in der Flüssigkeit unlöslich ist und es entsteht ein Polymer-Metallsalz-Komplex (Abbildung 1-8). Durch Zugabe eines Reduktionsmittels (z.B. NaBH_4) erhält man ein stabilisiertes Metall-Nanopartikel.

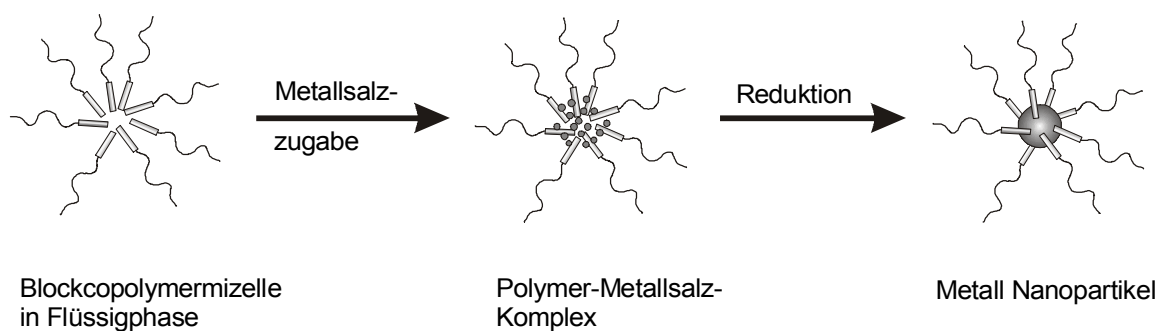


Abbildung 1-8: Bildungsmechanismus von Metallnanopartikeln in Blockcopolymermizellen

Um einen stabilen Kontakt zwischen dem Metall und dem Blockcopolymer zu erreichen ist einer der Blöcke aus einem funktionellen Monomer aufgebaut, das die anorganische Phase (Metallsalz oder reduziertes Metall) als Ligand binden kann. Als Funktionsblock werden häufig Polyvinylpyridine (P2VP, P4VP) oder Polyethylenoxid (PEO) verwendet. Der zweite Block bildet die Hülle des Partikels und stabilisiert es in der flüssigen Phase. Häufig wird Polystyrol verwendet.

Der in Abbildung 1-8 gezeigte Mechanismus stellt aber nur eine spezielle Möglichkeit der Nanopartikelbildung in Blockcopolymermizellen dar. Generell kann man folgende Bildungsprozesse unterscheiden [53]:

1. Bildung der Metallpartikel in der kontinuierlichen organischen Phase. Dieser Mechanismus tritt auf, wenn das Metallsalz in der organisch-unpolaren Phase löslich ist. Die Blockcopolymermizellen dienen der Stabilisierung der entstehenden Metallpartikel.

2. Bildung der Metallpartikel in der Grenzregion zwischen Blockcopolymer-Mizelle und kontinuierlicher Phase. Diesen Fall beobachtet man bei Blockcopolymer-Mizellen mit unpolarem Kern und polarer Hülle, die sich in polaren Lösungsmitteln bilden. Das Metallsalz ist im polaren Lösungsmittel löslich und das entstehende Metall-Nanopartikel wird in der Mizellhülle stabilisiert (Abbildung 1-9, c und d).
3. Bildung der Metallpartikel im Kern der inversen Blockcopolymermizelle. Das Metallsalz ist im unpolaren Lösungsmittel völlig unlöslich und wird im polaren Mizellkern des Blockcopolymers solubilisiert, wo sich dann auch das entstehende Partikel befindet (Abbildung 1-9, a und b).

Nach welchem Mechanismus die Partikelbildung stattfindet, hängt von der Wahl des Reaktionssystems und dem Zusammenspiel der Komponenten ab (Flüssige Phase, Metallsalz, Blockcopolymer).

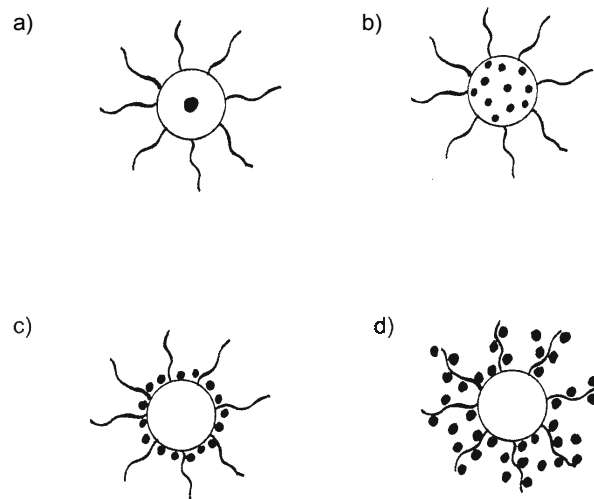


Abbildung 1-9: verschiedene Morphologien von Blockcopolymermizell-Metall-Systemem [54]

1.2.3 Katalyse mit Metallkolloiden

Die mit Abstand am meisten erforschten Reaktionen beim Einsatz von katalytischen Metallkolloiden sind Hydrierungen. Die für Edelmetallkolloide am häufigsten verwendeten Metalle Platin, Palladium und Rhodium sind allesamt klassische Hydrierkatalysatoren, so dass der Einsatz der erhaltenen Nanopartikel in Hydrierungen naheliegend ist. Eine häufig verwendete Testreaktion für die katalytischen Eigenschaften der Metallkolloide ist die Hydrierung von Cyclohexen in der Flüssigphase, die jedoch technisch unbedeutend ist. Bedeutender ist die schon früh von Hirai erforschte Hydrierung von 1,3- und 1,5-Cyclooctadien mit Polyvinylpyrrolidon-stabilisierten Palladiumkolloiden [55]. In jüngerer Vergangenheit wurden Metall-Nanopartikel für eine Vielzahl technisch bedeutender Hydrierungen benutzt, auch für Substrate der Fein- und Spezialchemie. In Tabelle 1-1 ist eine Auswahl dieser Arbeiten aufgelistet. Außer für Hydrierungen wurden Metallkolloide auch zur Katalyse einer Vielzahl anderer Reaktionen benutzt, darunter Heck-Kupplungsreaktionen [56, 57] die Hydrosilylierung von Olefinen, Redoxreaktionen und die Photolyse von Wasser [46].

Tabelle 1-1 gibt eine Übersicht über die Anwendung von Metall-Nanopartikeln als Hydrierkatalysatoren. Es ist ersichtlich, dass Hydrierungen mit Edelmetall-Nanopartikeln fast ausschliesslich in flüssiger Phase im Rührkesselreaktor und meist bei Normaldruck und moderaten Temperaturen durchgeführt werden. Der am meisten benutzte Stabilisator ist Polyvinylpyrrolidon (PVP) (was in diesem Zusammenhang aber auch darin begründet ist, dass viele der in Tabelle aufgelisteten Arbeiten aus derselben Arbeitsgruppe stammen). PVP ist ein klassischer Stabilisator für Edelmetallnanopartikel. Auch bei den erst seit wenigen Jahren eingesetzten Blockcopolymeren ist Poly-4-vinylpyrrolidon (P4VP) als metallstabilisierender Block im Zusammenspiel mit dem unpolaren Polystyrolblock das am häufigsten benutzte System.

Tabelle 1-1: Einsatz von Edelmetallnanopartikeln in Hydrierungsreaktionen

Substrat	Metall	Stabilisator	Phase	p [bar]	T [K]	Referenz
1,3-Butadien	Pd	Diblockcopolymer-Filme	g	normal	298/ 393	Ciebien [58]
Cyclohexadien	Pd, Pd/Au	PS-block-P4VP	fl	1,1	303	Seregina [59]
1,3-Cyclooctadien	Pd	P4VP	fl	normal	303	Hirai [60]
1,3-Cyclooctadien	Pd/Au	P2VP	fl	normal	303	Toshima [61]
1,3-Cyclooctadien	Pd/Pt	P2VP	fl	normal	303	Toshima [62]
1,5-Cyclooctadien	Pd	R ₄ N ⁺ Br ⁻ u. Gelmatrix	fl	normal	298	Reetz [63]
Cyclopentadien	Pd, Pt, Ru	P2VP, PVA	fl	normal	303	Wang [64]
Nitrobenzol	Ni/Pd	P2VP	fl	normal	303	Lu [65]
o-Chlor-Nitrobenzol	Ru/Pd, Ru/Pt	P2VP	fl	normal	303	Liu [66]
o-Chlor-Nitrobenzol	Ru	P2VP	fl	40	320	Liu [67]
o-Chlor-Nitrobenzol	Pd/Pt	P2VP	fl	normal	303	Yang [68]
3-Hexin-1-ol	Pd/Pb	Sulfobetain SB12	fl	normal	263	Bönemann [69]
Dehydrolinalool	Pd	PS-block-P4VP	fl	normal	323- 368	Sulman [70]
Acetylenalkohole	Pd	PS-block-P4VP	fl	normal	323- 368	Sulman [71]
Citronellal	Pt, Ru	P2VP	fl	60	333	Yu [72]
α,β-ungesättigte Aldehyde (versch.)	Pt	P2VP	fl	40	333	Yu [73]
Zimtaldehyd	Pt/Co	P2VP	fl	40	333	Yu [74]
α-Ketoester	Pt	P2VP	fl	40	298	Zuo [75]
Pyruvat	Pt	P2VP	fl	40	298	Zuo [76]
Ethylpyruvat	Pt	P2VP	fl	2	297	Koehler [77]

Ein weiterer Trend in der Nanopartikelforschung läßt sich aus Tabelle 1-1 ablesen: die Verwendung bimetallischer Kolloide in der Katalyse. Die Aktivität und Selektivität von Metall-Nanopartikeln fällt je nach Metallart und Metallzusammensetzung unterschiedlich aus. Bimetallische Palladium/Gold oder Palladium/Platin-Partikel zeigen gegenüber reinen Palladiumpartikeln eine gesteigerte Hydrieraktivität. Als jeweils aktivster Katalysator bei der Hydrierung von 1,3-Cyclooctadien erwiesen sich bei Toshima Partikel der Zusammensetzung Pd/Au = 4/1 und Pd/Pt = 4/1. Untersuchungen ergaben, dass diese

Partikel solcher Zusammensetzung aus einem Gold- bzw. Platinkern und einer Palladiumhülle aufgebaut sind [61, 62]. Seregina fand bei der Hydrierung von Cyclohexen eine optimale Zusammensetzung von Pd/Au = 5/1 - 3/1 und bei der selektiven Hydrierung von 1,3-Cyclohexadien von Pd/Au = 3/1 [59]. Die Erklärung der erhöhten katalytischen Aktivität beruht auf den unterschiedlichen elektrochemischen Potentialen der Metalle: Durch das höhere elektrochemische Potential der Gold- und Platinkerne verarmt die Palladiumhülle an Elektronen, was die Wechselwirkung mit elektronenreichen Doppelbindungen begünstigt [62]. Die Selektivität von Pd/Pt-Partikeln beträgt 100 % bezüglich Cycloocten, wenn der Palladiumanteil mindestens 60 % beträgt. Dann existiert eine geschlossene Palladiumhülle auf den Partikeln. Bei weniger als 50 % Palladium existieren Platin-, „Inseln“ an der Partikeloberfläche und sowohl Selektivität als auch Umsatz sinken [62]. Bimetallische Kolloide haben jedoch nicht generell eine Kern-Schale-Struktur. In Cu/Pt-Partikeln sind beide Metalle im Partikel homogen verteilt [78]. Die vielversprechenden Möglichkeiten bimetallischer Kolloide in der Katalyse regte zahlreiche Arbeiten an, wobei eine Fülle von Kombinationsmöglichkeiten von Metallen eingesetzt und auf ihre optimale Zusammensetzung bezüglich Aktivität und Selektivität untersucht wurden (s. Tabelle 1-1).

1.2.4 Immobilisierung von Metallkolloiden

Ein Nachteil von Metallkolloid-Katalysatoren, die in homogener Phase eingesetzt werden, ist die aufwendige Abtrennung aus dem Reaktionsgemisch. Zusätzlich besteht in vielen Fällen das Problem allmählicher Agglomeration. Als Lösung dieser Probleme bietet sich die Immobilisierung der Metallkolloide auf geeigneten Trägern an. Dabei vermindert sich die Aktivität des Katalysators nicht unbedingt – in vielen Fällen wurden gleich hohe [79] oder sogar erhöhte Aktivitäten [59, 80] im Vergleich zu den ungeträgerten Kolloiden gefunden.

Zur Immobilisierung können Edelmetall-Partikel in festen Polymermatrices, Polymerfilmen oder Gelen aus ihren Vorstufen, den Edelmetallsalzen, erzeugt werden. Ciebien beschreibt die Synthese von Palladium Nanoclustern in Diblockcopolymer-Filmen und verwendet diese als Membrankatalysator zur partiellen Hydrierung von Butadien [58].

Eine verbreitete Vorgehensweise besteht darin, Metallpartikel zunächst in flüssiger Phase unter Zusatz eines Stabilisators zu bilden und sie anschließend an einen geeigneten Träger anzubinden. Kolloidales Platin kann durch Photoreduktion von PtCl_4^{2-} in Lösungen des Copolymers von n-Vinylpyrrolidon und Acrylamid gewonnen werden. Behandelt man ein Polyacrylamid-Gel mit freien Aminoethyl-Gruppen unter milden sauren Bedingungen mit diesen Kolloiden, so werden diese kovalent an das Gel gebunden [81, 82]. Die gleiche Technik wurde auch auf Rhodium-Kolloide angewandt [83]. Beide Systeme erweisen sich als exzellente Hydrier-Katalysatoren. PVP-stabilisierte Rhodium- oder Platin-Sole wurden von Wang an Mercapto-derivatisiertes SiO_2 angebunden. Die SH-Gruppen wirken dabei als Liganden für die Metallpartikel [80].

Häufig werden Metall-Kolloide rein physikalisch an klassische Katalysatorträger angebunden, wie z.B. Al_2O_3 [59, 70, 71] oder CaCO_3 [69]. Yu et. al. behandelten verschiedene Träger (PS, MgO) mit Triphenylphosphin als ligandierendem Agens vor, banden Metallkolloide an den Träger und wuschen anschließend das Schutzpolymer und den Liganden ab, um die reinen Metallpartikel zu erhalten [84].

Blockcopolymere können aufgrund ihrer Aggregationseigenschaften sowohl als Metallstabilisator als auch als Templat für mesoporöse Silikate dienen. Bronstein et. al. stellten zunächst Metall-Nanopartikel in Blockcopolymermizellen her und umschlossen diese anschließend mit einer Matrix aus Silikat, in dessen Poren die Metallpartikel immobilisiert sind [85]. Eine weitere Variante ist der Einschluss von Metallpartikeln in eine anorganische Matrix durch einen Sol-Gel Prozess [26, 27, 37, 63]. Prüsse und Vorlop verkapselten Palladiumkolloide in gelförmigen Polymermaterialien, um sie so in eine technisch leicht handhabbare Form zu überführen [86].

Neuere Arbeiten beschreiben die Immobilisierung von Palladium oder Platinkolloiden an Polymerlatizes [87, 88]. Die Metallpartikel werden hierbei in Gegenwart von Polymerlatizes erzeugt und je nach Latexbeschaffenheit und Art des Reduktionsmittels mehr oder weniger an dessen Oberfläche gebunden. Dabei werden die katalytischen Eigenschaften der Metallpartikel auch nach Anbindung an den Latex bewahrt.

1.3 Poröse Materialien aus Polyacrylsäuredispersionen

1.3.1 Eigenschaften und Verwendung von Polyacrylsäure

Polyacrylsäure ist das bei der radikalischen Polymerisation von Acrylsäure anfallende Polymer der in Abbildung 1-10 gezeigten allgemeinen Formel.

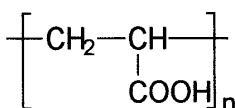


Abbildung 1-10: Struktur von Polyacrylsäure

Die Polyacrylsäuren gehören zu den Polycarbonsäuren. Sie sind hygroskopische feste Produkte mit Glasübergangstemperaturen von ca. 105–130° und zersetzen sich oberhalb 200–250° unter Wasserabspaltung. Polyacrylsäuren sind wasserlöslich, insbesondere in Form ihrer Salze. Sie werden in der Säure- oder Salz-Form (Natrium-, Ammonium-Salze) angeboten. Technische Produkte haben Molmassen im Bereich von ca. 2000–300000 g/mol [2].

Die stark exotherm verlaufenden Polymerisation des Monomeren wird bevorzugt als Lösungspolymerisation in Wasser bei Acrylsäure-Konzentrationen von maximal 30 Gew%, insbesondere unter Einsatz von Redoxinitiatoren, durchgeführt. Sie kann aber auch als Fällungspolymerisation, z.B. in Benzol, oder als Emulsionspolymerisation erfolgen. Polyacrylsäuren sind auch durch Hydrolyse von polymeren Acrylsäure-Derivaten (Estern, Amiden, Nitrilen) zugänglich [2].

Für die industrielle Anwendung werden die Derivate der Acrylsäure und Methacrylsäure in vielseitiger Form benötigt. Die Säuren selbst, genauso wie die Acrylsäureester und die Acrylamide, werden oft als Funktionspolymere eingesetzt, z.B. als Verdickungs-, Flockungs-, Dispergierhilfs- und Bindemittel sowie als Klebstoff-Zusatz. Wegen ihrer biologischen Verträglichkeit wird die Polyacrylsäure auch in der Pharmazie als Wirkstoffträger eingesetzt. Wasserunlösliche, aber stark quellende Polyacrylsäuren können durch vernetzende Copolymerisation von Acrylsäuren mit bi- und polyfunktionellen

Monomeren, z.B. mit Polyallylglucosen, bzw. durch partielle Vernetzung mit mehrwertigen Ionen, z.B. Aluminium-Ionen, synthetisiert werden. Die vernetzten Polyacrylsäuren besitzen starke Verdickungswirkung und hohe Wasser-Absorptionskapazität; sie werden u.a. als Superabsorber eingesetzt.

1.3.2 Dispersionspolymerisation von Acrylsäure

Fengler untersuchte die Bildung von Polyacrylsäurepartikeln in Toluol mit der Methode der Dispersionspolymerisation [89, 90]. „Dispersionspolymerisation ist eine Bezeichnung für einen Spezialfall der Fällungspolymerisation in nicht wässrigen Systemen, bei der stabile Dispersionen mit den erzeugten festen Polymeren als diskontinuierliche und einem organischen Lösungsmittel als kontinuierliche Phase als Endprodukte vorliegen. Sie erfordert den Einsatz spezieller polymerer Stabilisatoren oder Dispergatoren, für die ein segmentierter Aufbau mit Segmenten unterschiedlicher Affinität gegenüber den zu stabilisierenden Polymeren und den als Polymerisationsmedium verwendeten Lösungsmitteln charakteristisch ist. Die Stabilisatoren werden mit dem polymeraffinen Teil an der Oberfläche der Feststoffpartikel adsorbiert und ragen mit dem Lösungsmittelaffinen Teil in die kontinuierliche Phase. Die Stabilisierung der Dispersion erfolgt über sterische Effekte. Als Stabilisatoren für die Dispersionspolymerisation geeignete Polymere sind Block- u. Pfropfcopolymere...“ [2]. Fengler polymerisierte Polyacrylsäure in Toluol und verwendete Polystyrol-block-Polyethylenoxid-Copolymere der Firma Th. Goldschmidt AG als Stabilisator [91]. Für den Stabilisierungsmechanismus ist außer dem Blockcopolymer noch eine geringe Menge Wasser erforderlich. Die Dispersionspolymerisation wurde u.a. bezüglich ihrer Kinetik und Teilchenbildung untersucht. Durch dieses Verfahren können Polyacrylsäureteilchen im Bereich von 50 - 150 nm mit relativ enger Teilchengrößenverteilung erhalten werden. Die Dispersionen sind über Monate hinweg stabil und haben eine geringe Viskosität.

1.3.3 Vernetzung von Polyacrylsäuredispersionen

Die Reaktion der in Abschnitt 1.3.2 beschriebenen Polyacrylsäuredispersionen mit Diglycidylethern als Vernetzer führt ohne Schrumpfung der Reaktionsmasse zur Bildung von Makrogelen [92, 93, 94]. Der von Dauben vorgeschlagene molekulare Mechanismus der Vernetzungsreaktion ist in Abbildung 1-11 dargestellt. Als Reaktionspartner stehen den Epoxidgruppen des Vernetzers Säuregruppen in den Partikeln zur Verfügung.

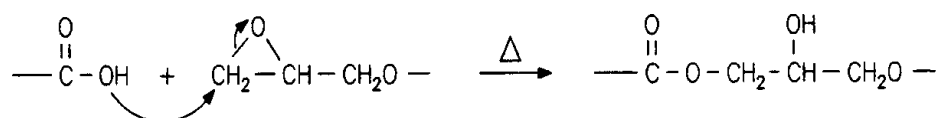


Abbildung 1-11: Vernetzungsmechanismus zwischen Säure- und Epoxidgruppen

Mit Hilfe dynamisch-rheologischer Messungen wurde gezeigt, dass das Gel ein kovalent vernetztes Gebilde ist. Je nach Reaktionsbedingungen sind nur einige zehn bis wenige hundert Vernetzermoleküle pro Partikel wirksam im Sinne der interpartikulären Vernetzung. Frequenzabhängige Messungen der dynamischen Moduli während der Reaktion führen zu dem Schluss, dass sich das Partikelnetzwerk infolge einer reaktionskontrollierten Cluster-Cluster-Aggregation bildet. Mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung wurde festgestellt, dass kurz vor dem Gelpunkt eine Fraktion mit Clustergrößen von etwa 1500 nm dominiert. Da die langsame Vernetzung zur Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit bei 90 °C durchgeführt wurde, war die Verwendung von 1,2,4-Trimethylbenzol als kontinuierlicher Phase vorteilhaft, weil dieses einen höheren Siedepunkt als Toluol hat (163 °C). Dadurch wurde ein Austrocknen und Schrumpfen des Gels während der Vernetzung verhindert [92].

Bei Verwendung von Benzol als kontinuierlicher Phase erhält man hingegen ein Gel, das ohne Schrumpfung gefriergetrocknet werden kann. Bei dem Produkt handelt es sich um einen hochporösen Feststoff. REM-Aufnahmen (Abbildung 1-12) zeigen das Vorliegen einer aus den Partikeln aufgebauten dreidimensionalen Netzwerkstruktur, so dass die Makrogelierung als Resultat einer interpartikulären Vernetzung aufzufassen ist. Abbildung 1-13 zeigt das Modell der Vernetzung anhand einer schematischen Darstellung.

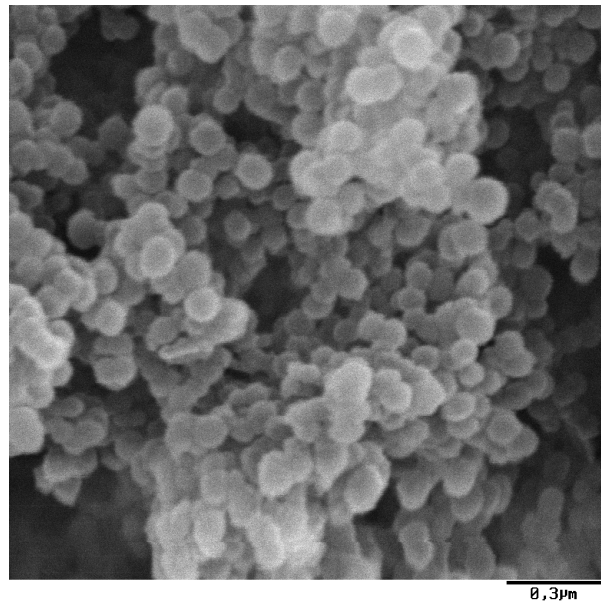


Abbildung 1-12: REM-Aufnahme eines Netzwerkes aus Polyacrylsäurepartikeln nach Gefriertrocknung

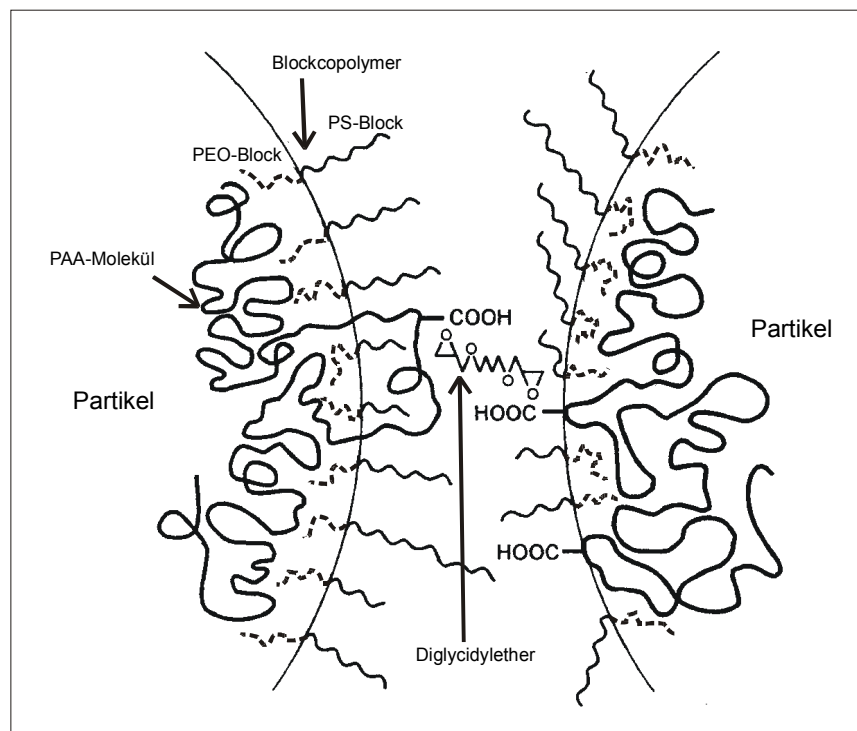


Abbildung 1-13: Modell der interpartikulären Vernetzung [92]

Die Dichte der gefriergetrockneten Gele beträgt etwa $0,06 \text{ g/cm}^3$, die Porosität liegt bei ca. 96 % und die innere Oberfläche um $25 \text{ m}^2/\text{g}$ [92]. Dabei können die Dichte und Porengröße der Gele über einen weiten Bereich variiert werden. Diese Variationsmöglichkeiten werden erreicht, indem Polyacrylsäuredispersionen mit verschiedenem Volumenanteil an Partikeln (zwischen 5 und 40 %) vernetzt werden. Je höher die Konzentration an PAA-Partikeln in der Dispersion ist, desto dichter werden die erhaltenen Gele und desto kleiner werden die Poren.

Die hohe Porosität und die hohe spezifische Oberfläche legen eine Anwendung der getrockneten Gele als Katalysatorträger nahe. Durch eine Präparation der Gele als dünne Schicht und anschließende schonende Trocknung ist es möglich, eine dünne und poröse Membran herzustellen. Mähr entwickelte ein Stofftransportmodell, das die Permeabilität solcher Membranen in Abhängigkeit der Partikelgröße und der Partikelkonzentration beschreibt (Abbildung 1-14). Die Variation dieser beiden Parameter im experimentell zugänglichen Bereich erlaubt eine Einstellung der Permeabilität innerhalb von mehr als 5 Größenordnungen

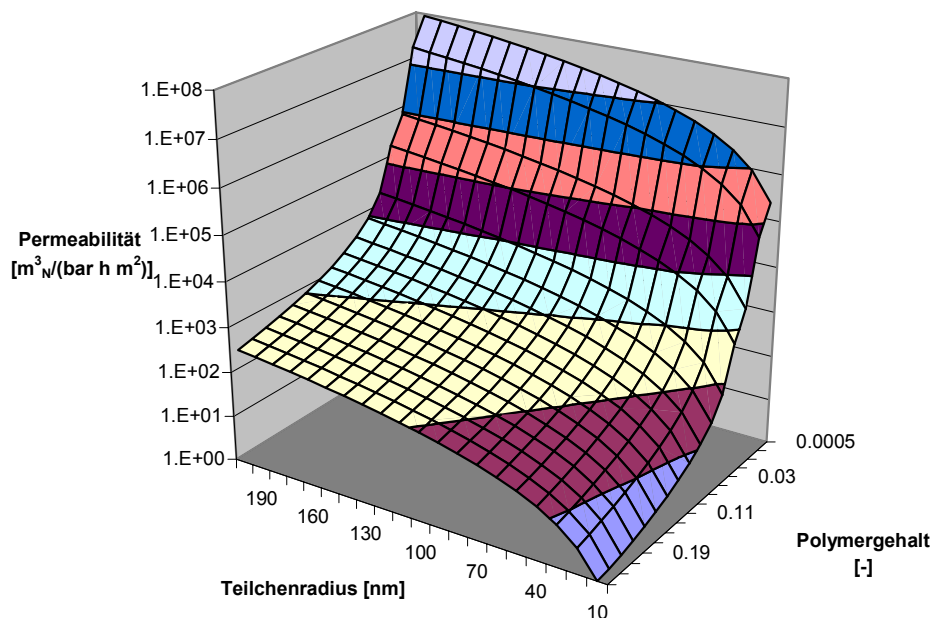


Abbildung 1-14: Theoretische Abhängigkeit der realen Gaspermeabilität vom Polymergehalt und der Größe der Polyacrylsäureteilchen der verwendeten Dispersion, Membrandicke 1mm [95]

1.4 Aufgabenstellung

Ausgehend von den bereits bekannten Gelen aus Polyacrylsäurepartikeln (s. Abschnitt 1.3.3, S. 25) sollen im Rahmen der vorliegenden Arbeit neuartige, poröse Reaktivmembranen entwickelt werden. Als katalytische Komponente werden Blockcopolymer-stabilisierte Palladium-Nanopartikel gewählt, die in der polymeren Struktur immobilisiert werden müssen (s. Abschnitt 1.2, S. 21). Auf diese Art sollen mesoporöse katalytische Materialien erhalten werden, die formstabil als Membranen eingesetzt werden können. Um dies zu erreichen, muss eine geeignete Synthesemethode für die Polymer-Metall-Membran gefunden werden. Als geeignet wird eine Methode betrachtet, die möglichst einfach durchzuführen ist, mit der eine ausreichend stabile Membran erhalten werden kann und durch die eine möglichst effektive Nutzung des eingebrachten Katalysators bewirkt wird. Bei der Metallpartikelsynthese steht die Frage im Vordergrund, durch welche Herstellungsparameter die Aktivität und die Selektivität bei einer Hydrierung gesteuert werden kann. Variationsparameter sind z.B. das stabilisierende Blockcopolymer und das Reduktionsmittel. Diese Syntheseparameter sollen gezielt so variiert werden, dass in der polymeren Matrix möglichst kleine und feinverteilte Partikel mit hoher katalytischer Aktivität erhalten werden.

Zum Verständnis der Herstellungsvarianten der Polymer-Metall-Membran und ihrer Eigenschaften muss die Struktur möglichst genau bestimmt werden. Die wichtigsten Punkte sind hierbei die Struktur der polymeren Matrix, die Größe und Verteilung der Palladiumpartikel in der Matrix und die elementare Zusammensetzung der Membran.

Es ist nicht zu erwarten, dass die erhaltenen Polymer-Metall-Membranen physikalische Trenneigenschaften haben, da sie hochporös sind. Ihre Verwendung folgt vielmehr dem Konzept des aktiven Membrankontaktors im Durchflussprinzip (s. Abschnitt 1.1.1.3), mit dem eine Folgereaktion selektiv gesteuert werden soll. Aufgabe ist es, die Verwendbarkeit der entwickelten Membran als aktiver Kontaktor zu testen. Anhand einer Folgereaktion (Hydrierung von Propin) soll das katalytische Verhalten der Membranen untersucht werden. Im Vergleich mit kommerziellen Katalysatoren wird ein Vorteil des Membrankonzeptes erwartet, der nachgewiesen werden muss.

Das katalytische Verhalten der Reaktivmembranen soll mit einem formalkinetischen Modell beschrieben werden. Die mathematische Modellierung soll eine Hilfe zur Interpretation der experimentellen Ergebnisse sein.

Die vorliegende Arbeit ist so gegliedert, dass in Kapitel 2 die entwickelten Herstellungsmethoden für Polymer-Palladium-Membranen ausführlich beschrieben werden. Danach folgen kurze Beschreibungen der verwendeten Messmethoden. In Kapitel 3 werden die Ergebnisse der Membrancharakterisierung, der katalytischen Messungen und der Modellierung aufgeführt und diskutiert.

2 Experimenteller Teil

2.1 Membransynthese

2.1.1 Synthese von Polyacrylsäuredispersionen

Die Fällungspolymerisation von Acrylsäure wurde in einem 150 ml Glasreaktor mit Doppelmantel und Propellerrührer durchgeführt. Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches für die verwendete Standard-Dispersion mit 10 Gew% ist in Tabelle 2-1 angegeben. Es handelt sich hierbei um eine Rezeptur, die in ähnlicher Form bereits von Dauben und Fengler verwendet wurde [89, 92].

Tabelle 2-1: Rezeptur zur Herstellung einer 10 Gew% PAA-Dispersion

	Masse [g]	Gew%
Acrylsäure	11,0	10,00
Blockcopolymer SE3010	1,6	1,45
Wasser (entionisiert)	1,1	1,00
Initiator ADVN	0,15	0,14
1,2,4-Trimethylbenzol (Lösungsmittel)	96,15	87,41
<i>gesamt</i>	<i>110</i>	<i>100</i>

Zunächst wurde das Blockcopolymer, das in Form von Pellets im Kühlschrank aufbewahrt wurde, im Lösungsmittel 1,2,4-Trimethylbenzol gelöst. Anschließend wurde die Acrylsäure zu der trüben Lösung gegeben, woraufhin diese augenblicklich klar wurde. Der Ansatz wurde in den Reaktor gegeben und zur Entfernung von Sauerstoff für eine Stunde mit Stickstoff bei Raumtemperatur und $200 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ Rührerdrehzahl begast (Begasungsrohr). Anschließend wurde der Ansatz auf knapp $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Bei konstanter Temperatur wurde zunächst entgastes Wasser durch eine Spritze zugegeben, was zu einer augenblicklichen Trübung der Lösung führte. Nach kurzem Verrühren des Wassers im Reaktionsgemisch wurde der in etwas 1,2,4-Trimethylbenzol gelöste Initiator

zugegeben und die Begasung gestoppt. Die Reaktionsführung war isoperibol, bei einer Manteltemperatur von 50 °C und 350 U·min⁻¹ Rührerdrehzahl. Bei erfolgreichem Reaktionsstart erhöhte sich die Temperatur des Reaktionsgemisches nach kurzer Zeit auf 55 – 60 °C, was durch einen Temperaturfühler abgelesen werden konnte. Das trübe Gemisch wurde am Temperaturmaximum klar, um dann im Verlauf der Reaktion wiederum ein trübes, leicht farbig schimmerndes Aussehen anzunehmen (zumeist bläulich oder rötlich). Das Reaktionsende konnte am Verlauf der Temperatur der Reaktionsmasse abgelesen werden und war zu dem Zeitpunkt erreicht, bei dem die Reaktortemperatur auf Manteltemperatur abgekühlt war. Zweckmäßigerweise wurden die Verläufe von Innen- und Manteltemperatur mit einem Schreiber aufgezeichnet.

Um Dispersionen mit anderem Polymergehalt (2, 4, 20, 30 Gew%) zu erhalten, wurde die 10 Gew% Stammdispersion entweder mit 1,2,4-Trimethylbenzol verdünnt oder in einer Ultrafiltrationszelle aufkonzentriert. Verwendet wurde dazu eine Polyamidmembran (BM200 oder BM500).

Die Aufbewahrung der Dispersionen geschah im Kühlschrank bei 4 °C. Der Versuchsaufbau für die Herstellung der Polyacrylsäure-Dispersion ist in Abbildung 2-1 dargestellt.

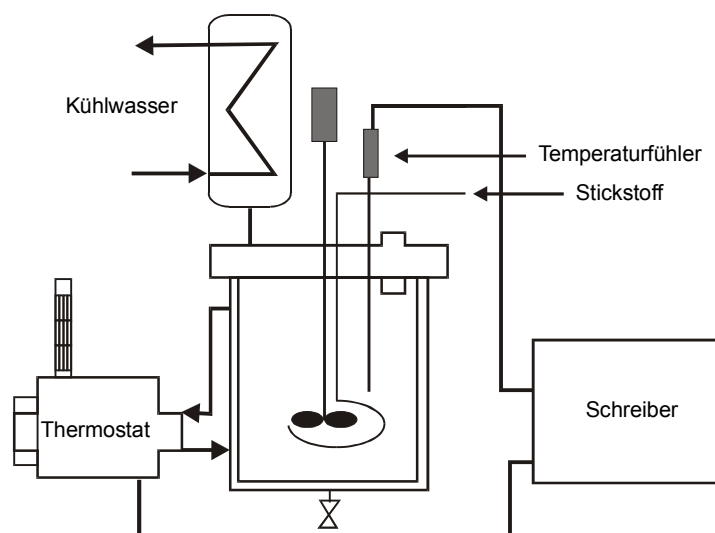


Abbildung 2-1: Rührkesselreaktor zur Herstellung von Polyacrylsäuredispersionen

2.1.2 Synthese von Polyacrylsäure/ Palladium-Dispersionen

In diesem Schritt wurde die Polyacrylsäuredispersion mit Palladium als katalytischer Komponente versetzt. Die Synthese der Polymer/ Palladium-Dispersionen erfolgte auf unterschiedlichen Wegen:

2.1.2.1 Synthese von Palladium-Nanopartikeln in der Polyacrylsäuredispersion

Allgemeines Vorgehen

Zunächst wurden Palladiumacetat und Blockcopolymer eingewogen. Anschließend wurde die PAA-Dispersion zugegeben und der Ansatz gerührt, bis das Salz/ Blockcopolymer vollständig gelöst war. Durch Evakuieren des Reaktionsgefäßes wurde Sauerstoff aus der Atmosphäre entfernt und unter Schütteln aus der Flüssigkeit ausgetrieben. Anschließend wurde eine Stickstoffatmosphäre in das Gefäß gegeben. Diese Prozedur wurde mindestens dreimal wiederholt. Zur Reduktion des Palladiums wurde eine Reduktionsmittellösung (NaBH_4 oder Superhydrid) mit einer gasdichten Spritze durch ein Septum unter Rühren zugetropft. Durch die Reduktion des Palladiums färbte sich der Ansatz schwarz. Nach erfolgter Reduktion konnte die Polyacrylsäure/Palladium-Dispersion unter Luftatmosphäre gesetzt und weiterverarbeitet werden. Variiert wurden bei der Synthese folgende Parameter: Palladiumgehalt, Art des Blockcopolymers, Art des Reduktionsmittels und Polymergehalt der Dispersion. Die Variationen sind im Einzelnen beschrieben.

Variation des Palladiumgehaltes

Die Verhältnisse von Pd/ Blockcopolymer ($\text{m/m} = 1/5$) und Pd/ Reduktionsmittel wurden konstant gehalten und die absoluten Mengen variiert. In jedem Fall wurden 5 ml 10 Gew% PAA-Dispersion verwendet. Die Rezepturen sind in Tabelle 2-2 angegeben.

Tabelle 2-2: Rezepturen zur Variation des Palladiumgehaltes

Palladium [mg] (Pd-Acetat [mg])	2 (4,3)	3,5 (7,5)	5 (10,6)
Blockcopolymer SE3010 [mg]	10	17,5	25
NaBH ₄ , 0,5M Lösung [μl]	200	350	500
Dispersion (10 Gew% PAA) [ml]	5	5	5

Variation des Blocklänge des Blockcopolymers

Für die Synthese einer Membran wurden 2 mg Palladium (4,3 mg Palladiumacetat), 5 ml 10 Gew% Dispersion und 200 μl 0,5 M NaBH₄ eingesetzt. Bei der Variation des Blockcopolymers wurde das Masseverhältnis bzw. Molverhältnis von Palladium zu dem Polyethylenoxidblock konstant gehalten. Dadurch sollte eine gleiche Belegung der Metalloberfläche mit Polyethylenoxid erzeugt werden. Das Masseverhältnis von Pd/Blockcopolymer betrug jeweils 1/5, das Masseverhältnis Pd/Polyethylenoxid betrug 1/1,25 und das molare Verhältnis Pd/Polyethylenoxid betrug 1/3. Dieses Verhältnis wurde immer beibehalten, da PEO am Palladium koordiniert. Beim Einsatz des kurzkettigeren SE1010 statt SE3010 ergaben sich durch die veränderte Länge des Polystyrolblocks unterschiedliche Massen an eingesetztem Blockcopolymer. Alternativ zu 2 mg Palladium/ 10 mg SE3010 wurden 2 mg Palladium/ 5 mg SE1010 verwendet.

Variation der Art des Reduktionsmittels

Eingesetzt wurden 2 mg Pd (4,3 mg Palladiumacetat), 10 mg SE3010 und 5 ml 10 Gew% Dispersion. Alternativ zu 200 μl 0,5 M NaBH₄ in Dimethoxymethylether wurden 100 μl 1 M Superhydrid (= Li(C₂H₅)₃BH) in THF verwendet. Die Molzahl des Reduktionsmittels wurde somit konstant gehalten und das Molverhältnis Reduktionsmittel/Pd betrug 5/1.

Variation des Polymergehaltes der Dispersion

Eingesetzt wurden 2 mg Pd (4,3 mg Palladiumacetat), 10 mg SE3010 und 200 μl 0,5 M NaBH₄. Variiert wurde in diesem Fall der Polymergehalt der PAA-Dispersion. Es wurden konstante Volumina von 5 ml Dispersion eingesetzt, aber der PAA-Gewichtsanteil der Dispersion zwischen 4, 10, 20 und 30 Gew% variiert.

2.1.2.2 Getrennte Synthese von Palladium-Nanopartikeln

Bei dieser Methode wurden zunächst Pd-Nanopartikel in 1,2,4-Trimethylbenzol hergestellt. Dazu wurden 2 mg Palladium (4,3 mg Palladiumacetat) und 10 mg SE3010 in 5 ml 1,2,4-Trimethylbenzol gelöst. Anschließend wurden 0,5 ml Ethanol zugegeben und über Nacht gerührt, wodurch das Palladium reduziert wurde. Durch Zugabe von 5 ml Methanol konnten die Pd-Nanopartikel gefällt und anschließend abzentrifugiert werden ($10000 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$, $25000 \times g$). Nach Trocknung bei 60°C im Vakuum wurden 5 ml Polyacrylsäuredispersion (10 Gew%) auf das Pd-Pulver gegeben und das Palladium auf einem Schüttler resuspendiert.

2.1.3 Synthese der Reaktivmembran

Die Polymer/Palladium-Dispersionen werden in diesem Schritt zu einer festen Reaktivmembran verarbeitet. Die Synthese erfolgte in folgenden Schritten:

2.1.3.1 Interpartikuläre Vernetzung der Polyacrylsäurepartikel

Die Vernetzung der Polyacrylsäure/Palladium-Dispersion zu einem Gel erfolgte durch interpartikuläre Vernetzung der Polyacrylsäurepartikel. Die hergestellte Polyacrylsäure/Palladium-Dispersion wurde bezüglich der Stoffmenge der darin enthaltenen Acrylsäure mit 40 Mol% Hexandiol diglycidylether (Vernetzer) versetzt. Bei einer eingesetzten Menge von 5 ml 10 Gew% PAA-Dispersion (ca. 4,5 g Dispersion mit 0,45 g PAA, $M_{\text{Acrylsäure}} = 72 \text{ g/mol}$) benötigte man 0,57 g Vernetzer ($M_{\text{Vernetzer}} = 230 \text{ g/mol}$). Das Molverhältnis von 40 Mol% Vernetzer zu Polymer wurde bei allen Präparationen grundsätzlich eingehalten, auch bei Dispersionen mit anderem Polymergehalt (4, 20 und 30 Gew%). Daher stieg der Volumenanteil von zugegebenem (flüssigem) Vernetzer relativ zur Polymerdispersion, von der stets ein konstantes Volumen (5 ml) eingesetzt wurde, erheblich. Je höher konzentriert die Dispersion war, um so mehr wurde sie verdünnt. Um eine anschauliche Größe zu erhalten, rechnet man den Masseanteil (Gew%) an Polyacrylsäure in den Volumenanteil θ (Vol%) an Polymerpartikeln in einer Dispersion um. Danach kann dieser vorgegebene

Volumenanteil durch einen Verdünnungsfaktor korrigiert werden, den man aus dem zugegebenen Volumen an Vernetzer ermittelt.

Im Folgenden ist zunächst dargestellt, wie der PAA-Gehalt einer Dispersion in Gewichtsprozent auf Volumenprozent an Polymerpartikeln (unter Berücksichtigung von Blockcopolymer und Vernetzer) umgerechnet wird (Gl. 2-1):

$$\theta = \frac{V_{\text{gesamt}} - V_{\text{Lösungsmittel}}}{V_{\text{gesamt}}} \cdot 100$$

$$\theta = \left(1 - \frac{V_{\text{Lösungsmittel}}}{V_{\text{gesamt}}} \right) \cdot 100 = \left(1 - \frac{m_{\text{Lösungsmittel}}}{m_{\text{gesamt}}} \cdot \frac{\rho_{\text{gesamt}}}{\rho_{\text{Lösungsmittel}}} \right) \cdot 100$$

Gl. 2-1

θ = Volumenanteil (Vol%) an Polymerpartikeln; V = Volumen; m = Masse, ρ = Dichte

mit folgender Beziehung für die Masse des Lösungsmittels (Gl. 2-2)

$$m_{\text{Lösungsmittel}} = (100 - \text{gew}\%_{\text{PAA}} - \text{gew}\%_{\text{SE3010}} - \text{gew}\%_{\text{Wasser}}) \cdot \frac{1}{100} \cdot m_{\text{gesamt}}$$

Gl. 2-2

erhält man für den Volumenanteil (Vol%) der Polymerpartikel (Gl. 2-3)

$$\theta = 100 - \frac{\rho_{\text{gesamt}}}{\rho_{\text{Lösungsmittel}}} (100 - \text{gew}\%_{\text{PAA}} - \text{gew}\%_{\text{SE3010}} - \text{gew}\%_{\text{Wasser}})$$

Gl. 2-3

Für eine bestimmte Dispersion sind die jeweiligen Gewichtsprozentanteile der Komponenten bekannt und in Tabelle 2-3 dargestellt. Die Dichte des Lösungsmittels Trimethylbenzol beträgt $\rho = 0,87 \text{ g/ml}$. Die Dichte der Dispersion wurde mit Hilfe einer geeichten Pipette und einer Analysenwaage bestimmt.

Tabelle 2-3: Zusammensetzung und Dichten verschiedener PAA-Dispersionen

Dispersionsbezeichnung	4 %	10 %	20 %	30 %	40 %
Gew% PAA	4,00	10,00	20,00	30,00	40,00
Gew% SE3010	0,58	1,45	2,90	4,35	5,80
Gew% H ₂ O	0,4	1,00	2,00	3,00	4,00
$\rho_{\text{Dispersion}}$ [g/ml]	0,89	0,90	0,92	0,94	0,96

Die nach Gl. 2-3 errechneten Werte sind in Tabelle 2-4 gezeigt:

Tabelle 2-4: Effektive Volumenanteile der Polymerpartikel in der Dispersion im Vergleich zu den eingesetzten Gewichtsanteilen

Gew% PAA	Vol% PAA-Partikel θ	$V_{\text{Dispersion}}$ [ml]	$V_{\text{Vernetzer}}$ [ml]	Verdünnungsfaktor	Vol% _{effektiv}
4	2,8	5,0	0,21	1,04	2,7
10	9,4	5,0	0,53	1,11	8,5
20	20,6	5,0	1,07	1,21	17,0
30	32,3	5,0	1,60	1,32	24,5
40	44,6	5,0	2,13	1,43	31,2

Während bei einer 4 Gew% PAA-Membran das Volumen des zugegebenen Vernetzers 4 % des Volumens der Dispersion beträgt (Verdünnungsfaktor 1,04), steigt dieser Wert bei einer 40 Gew% Membran auf 43 % (Verdünnungsfaktor 1,43). Dies hat zur Folge, dass der effektive Volumenanteil der Polyacrylsäurepartikel in der Membran geringer ist, als in der Dispersion. Die Partikeldichte in der erhaltenen Membran steigt nicht streng linear mit dem Masseanteil an PAA in der verwendeten Dispersion an. Vorausgesetzt ist eine Volumenstabilität aller Komponenten. Zudem wird die Membran mit zunehmendem Masseanteil an Polyacrylsäure dicker, da entsprechend mehr Vernetzer zugegeben werden muss, um das Molverhältnis zwischen Monomer und Vernetzer konstant zu halten. Die erhaltenen Rezepturen und Ergebnisse werden immer unter Angabe des Masseanteils (%) an Polyacrylsäure in der zur Membranherstellung verwendeten Dispersion diskutiert. Dies

ist eine gewohnheitsmäßige Nomenklatur, die auch von Mähr [96] verwendet wurde und deshalb vorteilhaft zum Vergleich der Ergebnisse ist.

Nach gründlichem Vermischen des Vernetzers in der Dispersion wurde das Gemisch in eine verschließbare Gießform aus Aluminium (Abbildung 2-2) gegeben und bei einer Temperatur von 80 °C vernetzt. Die Membranen wurden mit zunehmendem Polymergehalt der Dispersion länger vernetzt: 48 h bei 4 Gew% und 10 Gew%; 72 h bei 20 Gew% und 96 h bei 30 Gew%. Diese Werte sind Erfahrungswerte und führten zu stabilen Membranen. In die Form wurde als Unterlage über der Grundfläche ein Cellulose-Filterpapier eingespannt, um die Membran mechanisch zu stabilisieren. Durch die Vernetzung wurden grau bis schwarz gefärbte Gele von 65 mm Durchmesser und ca. 0,5-1,5 mm Dicke erhalten.

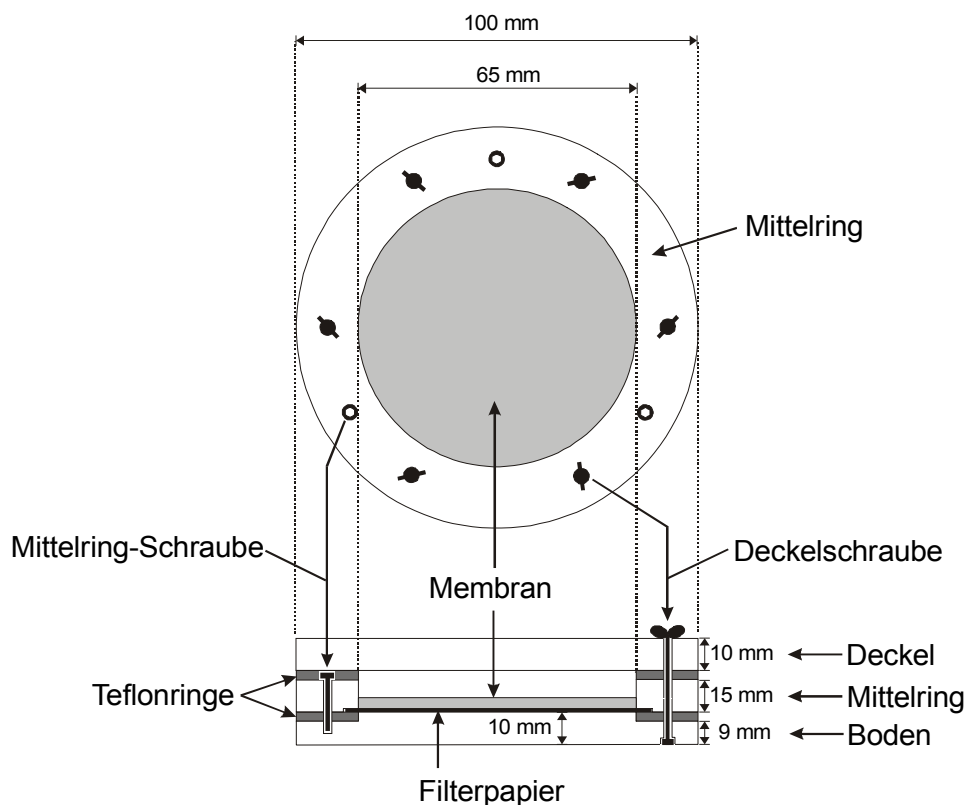


Abbildung 2-2: Gießform zur Membranherstellung in Draufsicht (oben) und Seitenansicht (unten)

2.1.3.2 Lösungsmittelaustausch und Gefriertrocknung

Um eine trockne Membran zu erhalten, wurde die Methode der Gefriertrocknung angewandt [95, 96]. Diese Methode zeichnet sich dadurch aus, dass das erhaltene Polymer-Palladium-Gel auf Filterpapier ohne Schrumpfung und unter Erhaltung seiner porösen Struktur getrocknet werden konnte. Jedoch ist das Lösungsmittel 1,2,4-Trimethylbenzol, das in dem Polymer-Palladium-Gel enthalten war, für die Gefriertrocknung nicht verwendbar, da sein Dampfdruck zu hoch ist. Deshalb wurden die erhaltenen Polymer/Palladium-Gele mit Cyclohexan gewaschen, das für die Gefriertrocknung verwendbar ist. Das Waschen geschah mit ca. 200 ml Cyclohexan in einer Petrischale auf einem Schüttler. Nach fünffacher Erneuerung des Cyclohexans innerhalb von zwei Tagen war das 1,2,4-Trimethylbenzol soweit verdrängt, dass der Gefriertrocknungsprozess durchgeführt werden konnte (Gerät: Christ Alpha 1-4).

Die Membran wurde zunächst in der Kammer der Gefriertrocknungsanlage 1h lang bei -10 °C gefroren. Anschließend wurde das Lösungsmittel der Membran im Vakuum entfernt (-20 °C, 2,8 mbar, 12 h). Nach Beendigung des Trocknungsprozesses wurde die Gefriertrocknungskammer auf 30 °C temperiert und das Gerät belüftet. Das Ergebnis war eine trockne und einigermaßen flexible Membran.

2.1.4 Nomenklatur der Reaktivmembranen

Für die Nomenklatur der hergestellten Reaktivmembranen sind vier Angaben entscheidend:

1. der Gewichtsanteil (Gew%) an Polyacrylsäure in der zur Membranherstellung verwendeten Dispersion
2. das Volumen der zur Membranherstellung verwendeten Dispersion
3. die in die Membran eingebrachte Palladiummenge
4. das zur Palladiumreduktion verwendete Reduktionsmittel
5. das zur Palladiumstabilisierung eingesetzte Blockcopolymer

Ist z.B. von einer „10 %“ oder „20 %“ Membran die Rede, so ist damit gemeint, dass diese Membranen aus einer Dispersion mit 10 Gew% bzw. 20 Gew% Polyacrylsäure hergestellt wurde. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Membransynthese immer ein Volumen von 5 ml Dispersion verwendet, egal wie hoch der Gewichtsanteil an PAA ist.

Die in die Membran eingebrachte Palladiummenge wird immer in absoluten Mengen angegeben, wie z.B. 2 mg oder 5 mg, um ungerade oder zu kleine Zahlen zu vermeiden, die unübersichtlich wären (z.B. Gew% Pd in der Membran). Die Angabe von Reduktionsmittel und Blockcopolymer sind selbsterklärend. Die vollständige Bezeichnung einer Membran lautet z.B. 5 ml 10 Gew% PAA (Dispersion)/ 2 mg Pd/ NaBH₄/ SE3010

2.2 Membrancharakterisierung

2.2.1 Lichtstreuung

Die Teilchengröße der hergestellten Polyacrylsäure-Dispersionen wurde mittels dynamischer Lichtstreuung ermittelt. Die Apparatur (Lichtstreuanlage 4600 der Firma Malvern) besteht aus einem Argon-Ionen-Laser (Wellenlänge 488 nm) der Firma Polytec, der als Quelle kohärenten, polarisierten Lichtes dient, und einer Küvette mit der zu untersuchenden Probe. Bei den Versuchen wurden die Proben mit unterschiedlichen Mengen an 1,2,4-Trimethylbenzol verdünnt. Die Messungen wurden mit einem Winkel von 90° und bei einer Temperatur von 30 °C durchgeführt. Jede Probe wurde mehrmals und in verschiedener Verdünnung vermessen, um eine eventuelle Fehlmessung durch vorhandene Staubteilchen erkennen zu können. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe einer kommerziellen Software der Firma Malvern nach der Kumulanten-Methode und der Exponential Sampling Methode.

2.2.2 Elektronenstrahl-Mikrosonde

Bei der Elektronenstrahl-Mikrosonde (Camebax Microbeam der Firma Cameca, Zentraleinrichtung-Elektronenmikroskopie der TU-Berlin) handelt es sich um eine wellendispersive X-Ray Analyse. Die Probe wird hierbei mit Elektronen beschossen (Energie = 20 keV, Probenfläche = 20×20 µm, Eindringtiefe = 3 µm), wodurch Elektronenübergänge in den Atomschalen ausgelöst und Röntgenstrahlung emittiert wird. Die Röntgenstrahlung wird durch ein Kristallgitter gebrochen, dessen Winkel zur einfallenden Strahlung verändert werden kann. Nach der Braggschen Beziehung (Gl. 2-4) wird je nach eingestelltem Winkel nur die Wellenlänge detektiert, die diese Beziehung erfüllt.

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Gl. 2-4}$$

λ = Wellenlänge; d = Netzebenenabstand des Kristalls; θ = Einfalls-/Ausfallswinkel

Um verschiedene Messbereiche detektieren zu können, wurden Kristalle mit verschiedenem Netzebenenabstand verwendet (LiF, Thalliumphthalat, Pentaerythritol, Multilayerkristalle). Die Steuerung des Gerätes und die Auswertung der Daten erfolgte durch kommerzielle PC-Software der Firma Samx (Xmas, Hi-max, IDFIX).

2.2.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopie gibt Informationen über die Größe und Verteilung des Palladiums auf/in den Polymerpartikeln. Zur Präparation von flüssigen TEM-Proben wurden Polymer-Palladium-Dispersionen analog dem in Abschnitt 2.1.2 beschriebenen Verfahren hergestellt. Um eine gut analysierbare Probe mit sichtbarer Metallmenge zu erhalten, wurden allerdings Proben mit höherem Palladiumgehalt als in der Membran hergestellt. Rezeptur: 10 mg Pd (21,3 mg Palladiumacetat), 50 mg SE3010 oder 25 mg SE1010, 5 ml PAA-Dispersion (10 Gew%), 1,0 ml NaBH₄-Lösung oder 0,5 ml Superhydrid-Lösung. Nach Reduktion stellte man mit Toluol eine hohe Verdünnung (ca. 1:750) der Probe her. Es wurde mit dem leicht flüchtigen Toluol verdünnt, das auf dem TEM Probenträger leichter verdampfte. Von der hochverdünnten Lösung gab man einen Tropfen auf ein mit Kohlenstoff beschichtetes Kupfernetz und ließ das Toluol verdampfen. Anschließend konnte die Probe in das Gerät (JEOL-JTSEM200B, Zentraleinrichtung-Elektronenmikroskopie der TU-Berlin) eingeschleust und untersucht werden (Beschleunigungsspannung = 150 kV).

Zur Untersuchung von Membranfragmenten wurde die Membran in flüssigem Stickstoff gefroren und darin zerkleinert (Mörser). Dieses Vorgehen wurde gewählt, um möglichst gute Bruchstellen zu erhalten und die Membran durch das Zerkleinern möglichst wenig in ihrer Struktur zu verändern. Von der pulverisierten Membran wurde möglichst wenig in Toluol suspendiert und auf ein Kupfer/Kohle-Netz getropft und das Lösungsmittel verdampft.

2.2.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Membran (nach Gefriertrocknung) wurden mit Hilfe des Gerätes S-4000 der Firma Hitachi (Feldemissions-Mikroskop, Zentraleinrichtung-Elektronenmikroskopie der TU-Berlin) durchgeführt. Kleine Stücke der Membran (ca. 55 mm) wurden mit Gold besputtert und im Elektronenmikroskop bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV im Sekundärelektronenmodus beobachtet. Qualitative Elementaranalysen wurden im gleichen Gerät mittels EDX (Energy Dispersive X-Ray) durchgeführt. Hierbei wurden Röntgenquanten detektiert, die durch Elektronenbeschuss bei 15 kV in der Probe erzeugt wurden. Zur Detektion verwendete man einen Kevex-Dünnfenster-Detektor mit Quantum Fenster.

2.3 Katalytische Messungen

2.3.1 Katalytische Hydrierungen im Membranreaktor (Gasphase)

Die katalytischen Eigenschaften der hergestellten Membranen wurden anhand einer Gasphasen-Hydrierung in einem Membranreaktor getestet. Der verwendete Aufbau ist in Abbildung 2-3 skizziert:

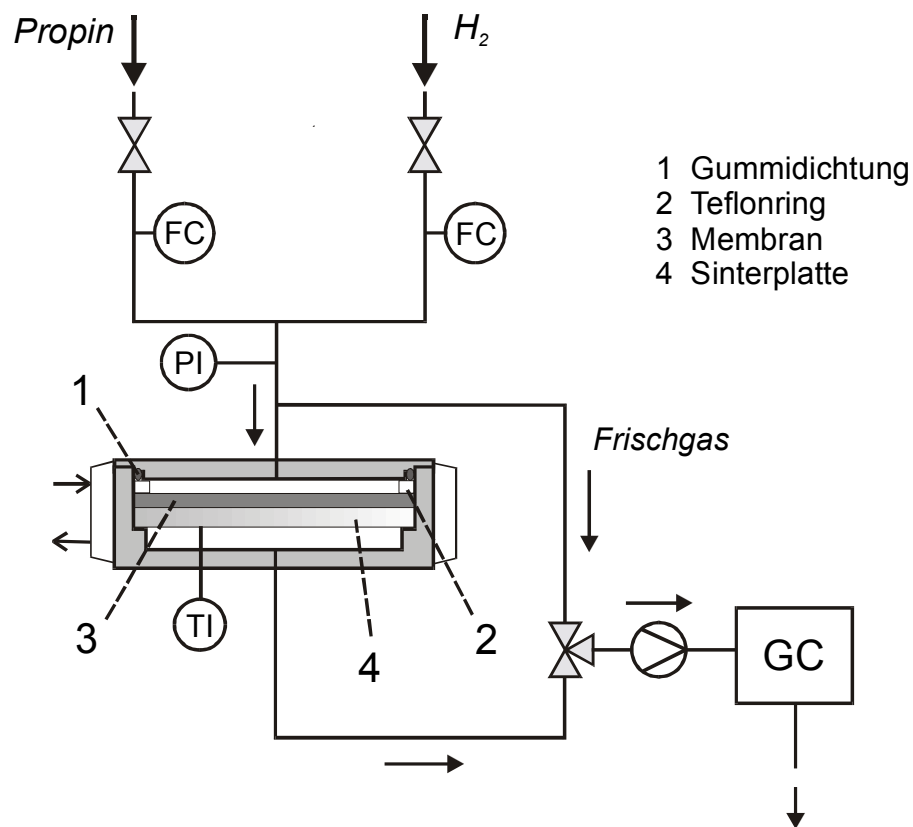


Abbildung 2-3: Fließbild des Gasphasen-Membranreaktors

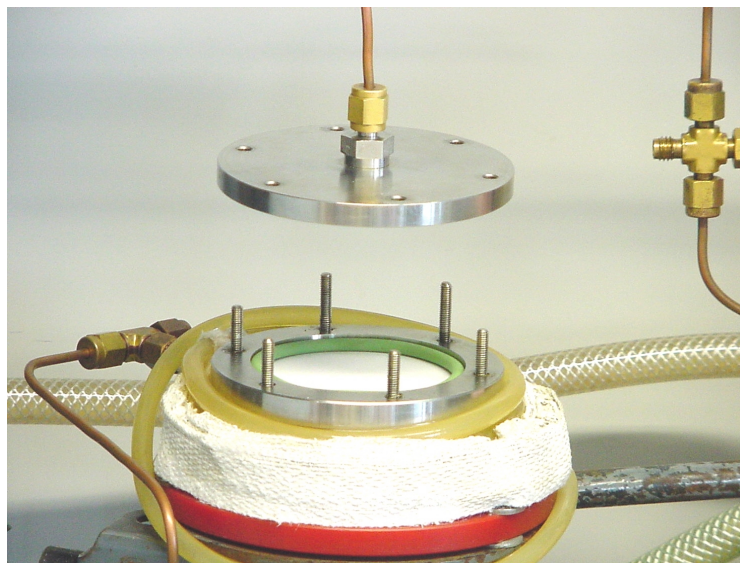


Abbildung 2-4: Membran-Messzelle

Die Membran befand sich in einer Flachzelle mit rundem Querschnitt (Abbildung 2-4). Zur mechanischen Stabilisierung wurde sie auf eine Edelstahl-Sinterplatte gelegt, unter der sich ein Temperaturfühler befand. Der Innendurchmesser der Zelle betrug 65 mm. Auf die Membran wurde ein Teflonring mit 65 mm Außen- und 55 mm Innendurchmesser gelegt. Somit betrug der Radius der unbedeckten runden Membranfläche 55 mm, woraus sich eine Fläche von $23,76 \text{ cm}^2$ errechnet. Zwischen dem verschraubten Deckel und dem Teflonring befand sich ein Dichtungsring aus Gummi. Die Temperierung der Messzelle wurde mittels eines außen um sie gewickelten Gummischlauches vorgenommen, der an einen Wasser-Thermostaten angeschlossen war.

Die Volumenflüsse der Reaktandengase Wasserstoff und Propin wurden mit Durchflussreglern (Brooks 5850TR) geregelt und in einem einzigen Durchgang durch die Membran geschickt. Im Falle der Cyclohexen-Hydrierung wurde der Wasserstoff durch ein temperiertes Gefäß mit flüssigem Cyclohexen geschickt, wobei dieser gemäß des Gleichgewichtsdampfdruckes mit Cyclohexen gesättigt wurde (ca. 11 Mol% Cyclohexen in Wasserstoff). Ein Teil des Produktgases am Zellenausgang wurde mittels einer Zahnradpumpe (Ismatec BVP-Z, 7 ml/min) in die Messschleife eines Gaschromatographen (Chrompack 9003 mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor) befördert, aus der die Proben in definierten Zeitabständen auf die Säule (50 m \times 0,32 mm PLOT Fused Silica mit $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$, Trägergas Helium) gegeben wurden. Der größere Teil des Produktgases wurde

verworfen. Auch aus dem Frischgasstrom konnten Proben in den GC gezogen werden, um die Qualität des Eduktes zu kontrollieren. Die GC-Säule wurde mit folgendem Temperaturprogramm gefahren: Anfangszeit: 5 min bei 90 °C, Aufheizung: 90 °C auf 180 °C mit 10 °C/min, Endzeit: 4,5 min bei 180 °C. WLD-Temperatur: 90 °C. Ein Messzyklus und somit der minimale Abstand zwischen zwei Proben dauerte ca. 22 min. Der auftretende Druckverlust über die Membran wurde mit Hilfe eines MKS-Baratrons gemessen.

2.3.2 Katalytische Hydrierung mit Festbettschüttung (Gasphase)

Der Versuchsaufbau für Messungen in Festbettschüttung war mit dem in Abbildung 2-3 gezeigten Aufbau identisch, mit Ausnahme des Reaktors selbst. Dieser ist in Abbildung 2-5 skizziert:

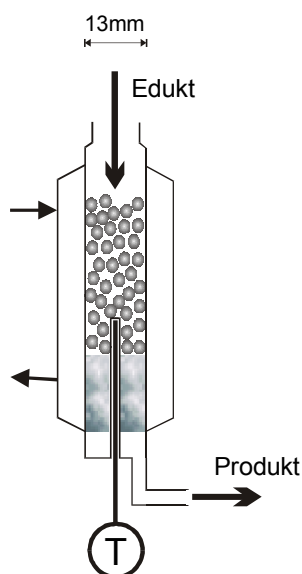


Abbildung 2-5: Festbett-Reaktor

Der Reaktor war aus Glas gefertigt, wobei die Temperierung über einen Doppelmantel erfolgte. Der Innendurchmesser betrug 13 mm und die Schütthöhe des Katalysators ca. 20 – 25 mm. Verschiedene Katalysatoren wurden verwendet:

- Membranfragmente: Selbst hergestellte Membranen (siehe 2.1.3) wurden vom Filterpapier gelöst, in kleine Teile zerbrochen und in Festbettschüttung gemessen.
- Pd auf SiO₂: Es handelte sich hierbei um einen Katalysator der Firma Degussa (Typ E 39 H) aus unporösen SiO₂ Partikeln, auf die Palladium aufgebracht war (0,15 Gew%). Aufgrund der geringen aktiven Oberfläche handelt es sich um einen Katalysator, der speziell für die selektive Hydrierung von C-C-Dreifachbindungen zu Doppelbindungen optimiert ist. Aufgrund der großen Korngröße von ca. 2-4 mm wurden die Partikel zerkleinert, um im vorgegebenen Reaktor eine bessere Schüttung zu erhalten.
- Pd auf Aktivkohle (0,15 Gew%) der Firma Degussa. Die Aktivkohle-Partikel hatten eine Größe von ca. 3-7 mm. Auch sie wurden zerkleinert, um eine bessere Schüttung zu erhalten.

2.3.3 Katalytische Hydrierung in Flüssigphase

In der Flüssigphasenhydrierung von Cyclohexen konnten Informationen über die katalytische Aktivität von Polymer/ Palladium-Dispersionen erhalten werden. Die Katalysatortests wurden in einem Rührkessel (Abbildung 2-6) durchgeführt. Als Reaktor wurde ein Doppelmantelglasreaktor mit einem Begasungsrührer der Firma Buddeberg und einem Strombrecher verwendet. Der Reaktor wurde mittels eines Thermostaten (e) temperiert. Das Gasdosiersystem bestand aus einem Massendurchflussmesser (Bronkhorst, Hi-Tec - digitaler Massendurchflussmesser EL-FLOW, Messbereich: 0,16 bis 8 ml/min Wasserstoff), einem Druckregler (Bronkhorst EL-PRESS, Regelbereich: 0,1 bis 2 bar) und einem digitalen Auswerte- und Steuersystem. Während der Reaktion wurde der Wasserstoff verbraucht, wodurch der Druck im Reaktor sank. Um den Sollwert des Drucks einzuhalten, ließ der Druckregler Wasserstoff in die Apparatur fließen. Die Messwerte des Wasserstoffverbrauchs und des Drucks wurden mittels eines digitalen Auswerte- und Steuersystems angezeigt und an einen Rechner gesendet.

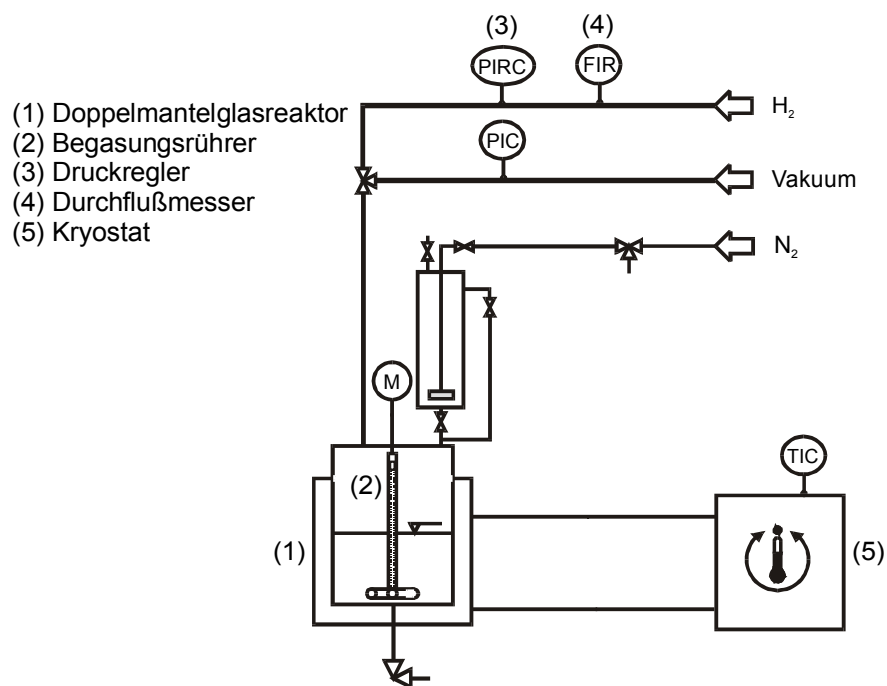


Abbildung 2-6: Rührkesselreaktor für katalytische Messungen in Flüssigphase

Die Probenpräparation erfolgte analog dem in Abschnitt 2.1.2.1 beschriebenen Verfahren. 2 mg Pd und 10 mg SE3010 wurden in 5 ml 10 Gew% PAA-Dispersion gelöst und mit 0,5 ml $NaBH_4$ reduziert. Die reduzierte Probe wurde mit Toluol auf 50 ml aufgefüllt. Nach Hinzufügen von 1 ml Cyclohexen (0,81 g) wurde der Ansatz in den Reaktor gefüllt. Nach Einstellung des Wasserstoff-Solldrucks wurde die Reaktion durch Einschalten des Rührers gestartet.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Membrancharakterisierung

In den folgenden Abschnitten ist die Charakterisierung der Reaktivmembran unter verschiedenen Gesichtspunkten aufgeführt. Die Struktur der polymeren Matrix der Membranen wurde mittels Rasterlektronenmikroskopie (REM) untersucht (Abschnitt 3.1.1). Diese Methode gibt insbesondere Aufschluss über die Strukturen unterschiedlich dichter Membranen, hergestellt aus Polymerdispersionen mit unterschiedlichen Masseanteilen an Polyacrylsäure. Die Charakterisierung des Katalysators bezüglich seiner Partikelgröße und -verteilung in der polymeren Matrix wurde mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) vorgenommen (Abschnitt 3.1.2). In Abschnitt 3.1.3 sind Ergebnisse zur quantitativen elementaren Zusammensetzung der Reaktivmembranen aufgeführt.

3.1.1 Membranstruktur

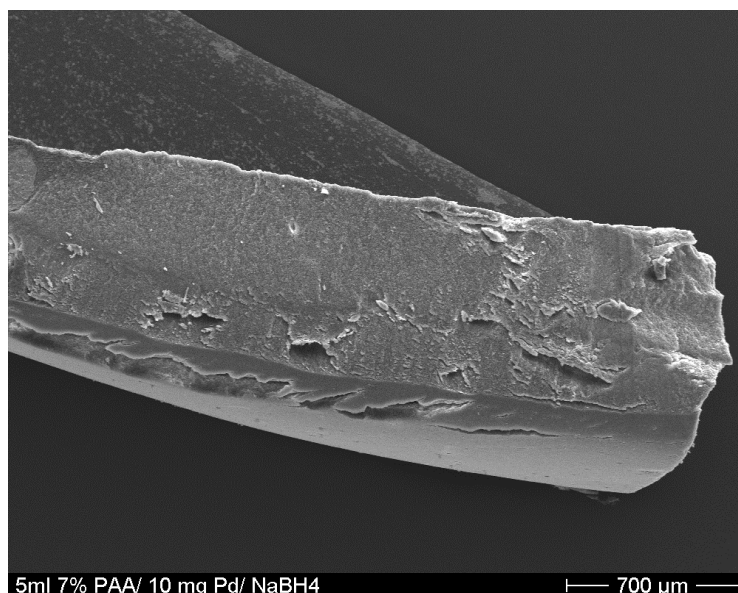


Abbildung 3-1: Membranfragment (aus 7 Gew% Dispersion/10 mg Pd) mit Querschnittsfläche vorn (Bruchstelle)

In Abbildung 3-1 ist die REM-Aufnahme eines Membranfragmentes gezeigt. Vorne im Bild ist der Membranquerschnitt (Bruchstelle) zu erkennen. Die gezeigte Membran wurde aus einer 7 % PAA-Dispersion in der beschriebenen Gießform (Abschnitt 2.1.3.1) hergestellt. Man erkennt am Querschnitt, dass die Dicke ca. 700 μm beträgt. Die Feinstrukturen von Membranen mit verschiedenem Polymergehalt können mit Hilfe der folgenden Abbildungen verglichen werden.

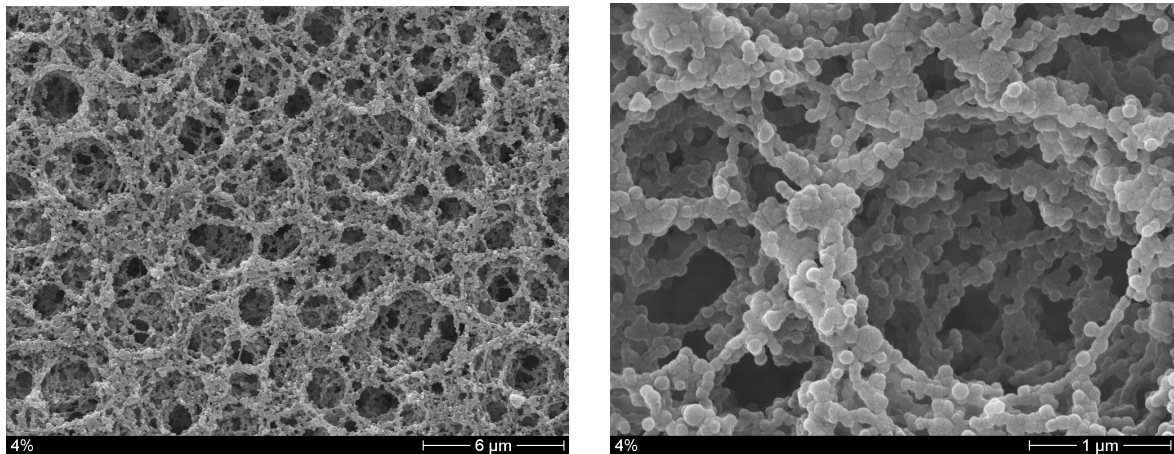


Abbildung 3-2: Membran aus einer 4 Gew% PAA-Dispersion (2 mg Pd) in zwei verschiedenen Vergrößerungen

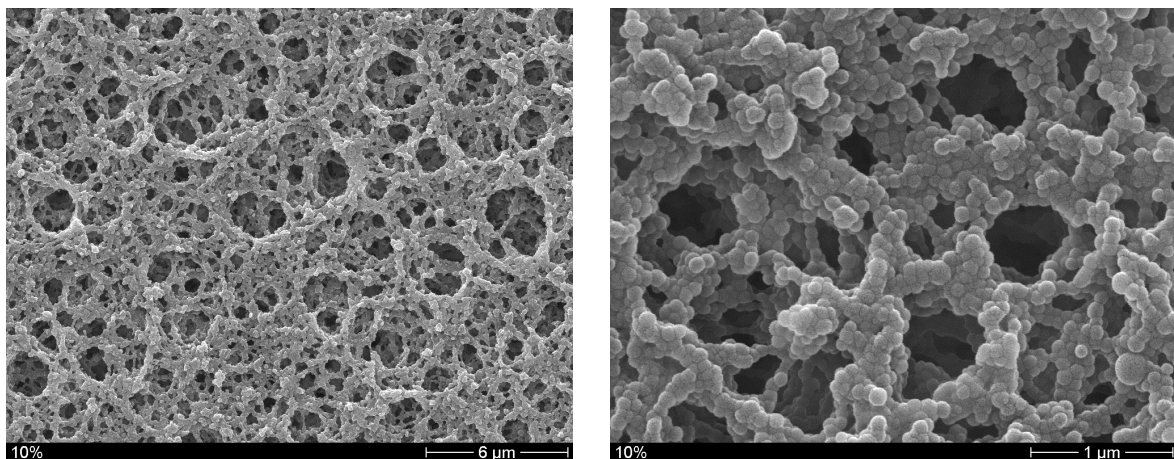


Abbildung 3-3: Membran aus einer 10 Gew% PAA-Dispersion (2 mg Pd) in zwei verschiedenen Vergrößerungen

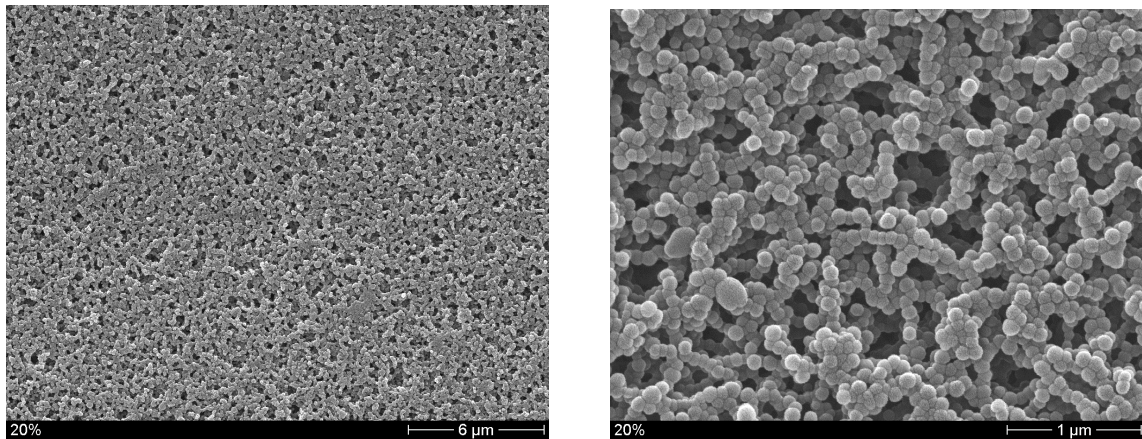


Abbildung 3-4: Membran aus einer 20 Gew% PAA-Dispersion (2 mg Pd) in zwei verschiedenen Vergrößerungen

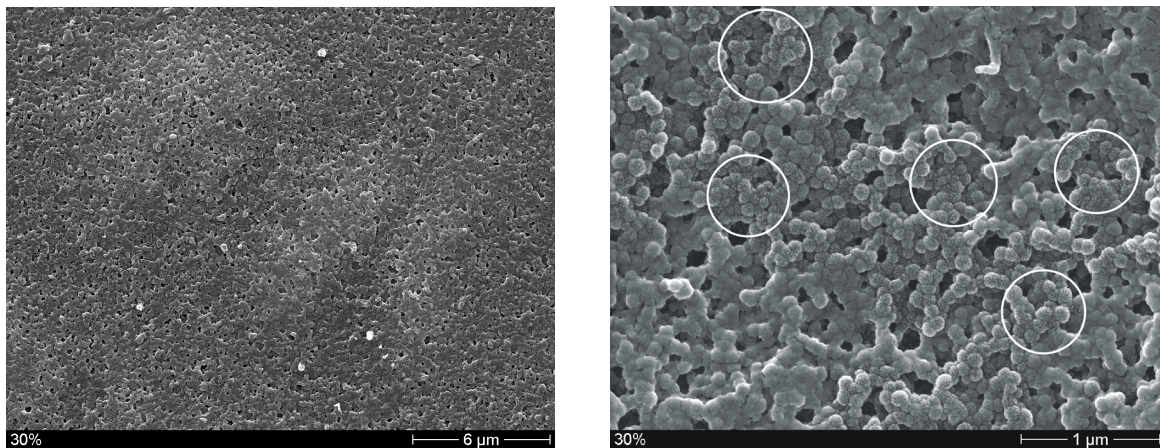


Abbildung 3-5: Membran aus einer 30 Gew% PAA-Dispersion (2 mg Pd) in zwei verschiedenen Vergrößerungen; Markierungen im unteren Bild: Bereiche mit unterschiedlicher („rauher“) Morphologie

Aus den REM-Bildern (Abbildung 3-2 bis Abbildung 3-5) wird der Aufbau der Membranstruktur aus sphärischen, vernetzen Einzelpartikeln deutlich. Es besteht auch nach Einlagerung von Palladium kein Unterschied zu den schon von Dauben und Mähr [92, 96] hergestellten Polymermembranen ohne Palladiumeinlagerungen. Einige der verwendeten 10 Gew% Stammdispersionen wurden durch Lichtstreuung vermessen, um eine Aussage über die Größe der Polymerpartikel zu erhalten. Die Größen der untersuchten Partikel sind in Tabelle 3-1 zusammengestellt.

Tabelle 3-1: mittlere Partikeldurchmesser und Polydispersitäten einiger verwendeter PAA-Dispersionen

Dispersion (10 Gew% PAA)	mittlerer Partikeldurchmesser [nm]	Polydispersität [%]
A	80	13
B	81	13
C	81	15
D	82	14

Wie aus den Messungen zu erkennen ist, sind die Dispersionen sehr gut in ihrer Partikelgröße reproduzierbar, die im Mittel 81 nm beträgt. Die Größenverteilung der Partikel ist mit einer Varianz von 13 – 15 % relativ klein. Auf den REM-Bildern sind nur wenige besonders große oder kleine Partikel erkennbar.

Voraussetzung für die Herstellung von Dispersionen mit reproduzierbarer Partikelgröße ist, dass die Rezeptur der Dispersion streng beibehalten wird. Purnama [97] zeigte, dass die Partikelgröße stark vom Gewichtsanteil (Gew%) des Acrylsäuremonomers bei der Fällungspolymerisation abhängt. Der Durchmesser der Polyacrylsäurepartikel wiederum beeinflusst die Permeabilität der erhaltenen Membran [95, 96]. Es ist also wichtig, diese Größe bei der Herstellung der katalytischen Membranen konstant zu halten. Daher wurden stets Stammdispersionen mit 10 Gew% PAA hergestellt. Dispersionen anderen Gewichtsanteils an PAA (zur Herstellung dichter/poröserer Membranen) konnten dann durch Verdünnung oder Aufkonzentrierung (Ultrafiltrationszelle) der 10 Gew% Stammdispersion erhalten werden. Die aus der Lichtstreuung erhaltene Größe der PAA-Partikel von 80-82 nm wird durch die Rasterelektronenmikroskopie bestätigt.

Die Struktur der Membranen wird mit steigendem Polymergehalt in der vernetzten Dispersion (Abbildung 3-2 bis Abbildung 3-5) erwartungsgemäß immer dichter. Dieser Sachverhalt wurde bereits an Membranen ohne eingelagertes Palladium [96] dargestellt. Besonders in Abbildung 3-2 und Abbildung 3-3 ist zu erkennen, dass die Membranen eine relativ breite Porengrößenverteilung besitzen. Anhand von Quecksilberporosimetrie-Messungen wurden von Mähr mittlere Porenradien für Membranen ermittelt, die aus Dispersionen mit verschiedenem PAA-Gehalt hergestellt wurden (Tabelle 3-2).

Tabelle 3-2: mittlere Porenradien für Membranen verschiedenen Polymergehalts [96]

PAA Gehalt in Dispersion [Gew%]	mittlerer Porenradius [nm]
5	700
10	380
20	230
30	130

Abbildung 3-2 bis Abbildung 3-5 zeigen, dass eine Einlagerung von Palladium in das Netzwerk die Struktur der Membranen im Vergleich zu undotierten Membranen [96] nicht beeinflusst. In der jeweils rechts gezeigten Vergrößerung ist der Aufbau der Netzwerke aus einzelnen Partikeln zu erkennen. Die Zugabe von Palladiumacetat und NaBH_4 als Reduktionsmittel ändert die Mikrostruktur der erhaltenen Membran nicht sichtbar. Die von Mähr aufgestellten Stofftransportmodelle für poröse Membranen diesen Typs (s. Abschnitt 1.3.3, S. 25) sollten auch für die hier untersuchten Reaktivmembranen Gültigkeit haben. Bei der Struktur der Membran, die aus einer 30 Gew% PAA-Dispersion hergestellt wurde, (Abbildung 3-5 – rechts) sieht ein Großteil der Partikel verschmolzen oder „verklebt“ aus. Außerdem existieren Inhomogenitäten in der Struktur der Partikeloberfläche. Man erkennt Partikel „rauherer“ Oberfläche, von denen einige mit weißen Kreisen markiert sind. Der Grund für die unterschiedliche Strukturierung ist möglicherweise darin zu suchen, dass eine auf 30 Gew% PAA aufkonzentrierte Dispersion eine relativ hohe Viskosität besitzt und eine homogene Reduktion des darin gelösten Palladiums schlechter gelingt. Die gleichmäßige Vermischung mit dem ebenfalls viskosen Vernetzer ist zudem schwierig. Um herauszufinden, ob die sichtbar verschiedenen Probenstellen auch eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung aufweisen, wurden EDX-Messungen im Elektronenmikroskop durchgeführt, mit denen die Elementzusammensetzung der Probenoberfläche bestimmt werden kann (Abbildung 3-6).

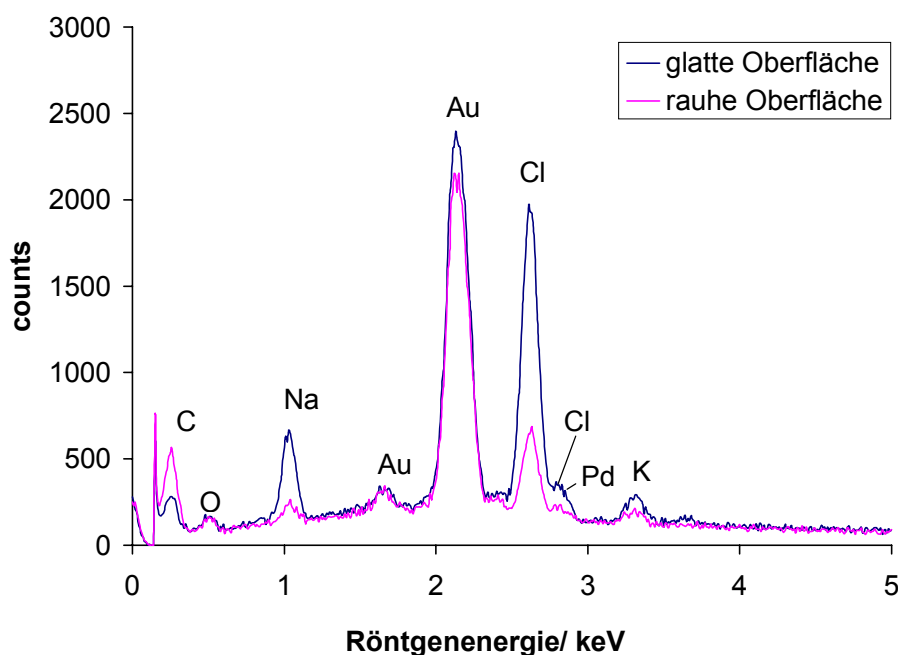


Abbildung 3-6: EDX-Spektren von unterschiedlichen Probenstellen bei einer Membran aus einer 30 Gew% Dispersion (2 mg Pd)

Zu erkennen sind Peaks für Kohlenstoff, Sauerstoff, Natrium, Chlor, Kalium und Gold (Beschichtungsmaterial der Probe). Auffällig sind die ausgeprägten Chlor- und Natriumpeaks. Chlor und Natrium können nur durch den Vernetzer Hexandioldiglycidylether in die Membran gelangt sein, in dem sie als Nebenprodukt seiner Herstellung (Epoxidierung) enthalten sind. Da die Menge des Vernetzers mit ca. 40 Mol% bezogen auf das Acrylsäuremonomer sehr hoch ist (ca 0,5 g Vernetzer pro 4,5 g 10 Gew% Dispersion), schlägt sich dies in erheblichen Natrium- und Chlorgehalten der Membran nieder.

Deutlich erkennbar ist der Unterschied der rauhen und glatten Regionen in der 30 Gew% Membran in den relativen Zusammensetzungen von Kohlenstoff-, Kalium-, Natrium- und Chlor. Natrium und Chlor sind in den Regionen der „glatten“ bzw. „verklebten“ Oberfläche stärker ausgeprägt, woraus sich schließen lässt, dass der Vernetzer dort höher konzentriert ist. Trotz intensivem Verrühren der beiden Komponenten Dispersion und Vernetzer gelingt eine gleichmäßige Vermischung offenbar nur schwer. Dies ist auf die relativ hohe Viskosität der 30 Gew%igen Dispersion und die gleichsam hohe Viskosität des Vernetzers zurückzuführen.

Palladium ist in einer Menge von 2 mg pro Membran im EDX-Spektrum nicht bzw. kaum zu erkennen, da sein Peak klein ist und zudem vom einem zweiten Chlorpeak überlagert wird. Spektren von Membranen mit höherem Palladiumgehalt (5 mg bzw. 10 mg Pd pro Membran) sind in Abbildung 3-7 gezeigt.

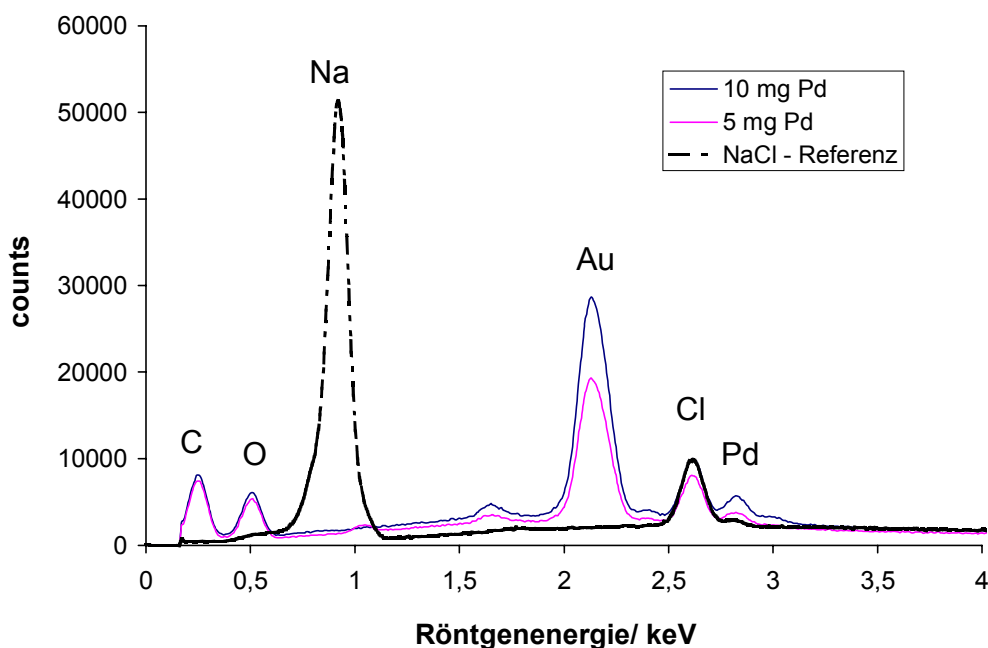


Abbildung 3-7: EDX-Spektren von Membranen mit unterschiedlichem Palladiumgehalt (10 Gew% PAA-Membran) – mit Vergleichsspektrum von NaCl

Zum Vergleich ist ein Spektrum von reinem NaCl beigelegt. Erst bei einem Gehalt von 10 mg Pd pro Membran ist der Palladiumpeak wirklich deutlich erkennbar.

Die EDX-Methode ist keine quantitative Methode zur Bestimmung der Elementzusammensetzung. Leichte Elemente am Anfang des Spektrums, wie Kohlenstoff und Sauerstoff reagieren unempfindlicher als schwerere und somit sind die Peakverhältnisse kein quantitatives Maß für die Elementzusammensetzung. Zudem ist die Peakintensität vom Detektionswinkel der austretenden Röntgenstrahlung abhängig, der bei rauen Probenoberflächen, wie den untersuchten Membranen, variiert. Diese Ungenauigkeit schlägt sich insbesondere bei leichten Elementen nieder. Relative Vergleiche zwischen verschiedenen Proben oder Probenstellen, wie oben gezeigt, lassen

jedoch eine Aussage zu, ob mehr oder weniger von einem Element vorhanden ist. Zur genaueren Analyse der Elementarzusammensetzung wurden Messungen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde durchgeführt (Abschnitt 3.1.3).

3.1.2 Katalysatorstruktur

Die Herstellung einer porösen Polymer-Palladium-Membran ist auf verschiedenen Wegen möglich. Das Ziel ist die Synthese einer porösen Struktur mit möglichst fein verteiltem Metall. Die Ermittlung der Größe der Palladiumpartikel und ihrer Verteilung in der Polymerdispersion (Membranvorläufer) bzw. der Membran erfolgte mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).

Als katalytisch aktive Komponente in der Polymermembran dienen Palladium-Nanopartikel. Die katalytischen Eigenschaften von Metall-Nanopartikeln, besonders in Hydrierreaktionen, sind in der Literatur vielfältig beschrieben (s. Abschnitt 1.2.3, S. 19).

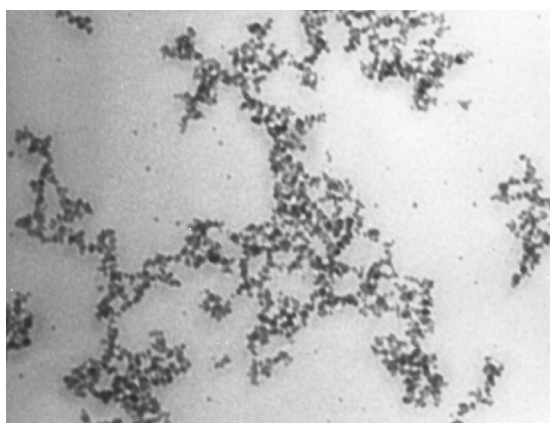
Als Herstellungsmethode wurde die Nanopartikelsynthese aus Metallsalz (Palladiumacetat) in organischem Lösungsmittel (Toluol, Trimethylbenzol) mit dem amphiphilen Blockcopolymer PS-block-PEO als Stabilisator gewählt. Dies ist naheliegend, da auch das als Membranmaterial vorgegebene PAA in organischer Phase vorliegt und seinerseits mit Blockcopolymer PS-b-PEO (SE3010) stabilisiert ist. Zudem sind mehrere Arbeiten bekannt, die sich mit der Synthese von Pd-Nanopartikeln mit PS-b-PEO als Stabilisator in unpolar organischer Phase [44, 98] oder in polar-organischer Phase [99, 100] befassen. Auch Arbeiten zur Metallpartikelsynthese in Gegenwart von Polymerdispersionen wurden bereits beschrieben [87, 88].

In der vorliegenden Arbeit werden verschiedene Synthesewege entwickelt, um Membranen aus PAA- und Palladiumpartikeln zu erhalten. In Abschnitt 3.1.2.1 ist anhand von TEM-Aufnahmen gezeigt, wie Palladiumpartikel zunächst getrennt in Toluol hergestellt und anschließend mit einer PAA-Dispersion vermischt werden. In Abschnitt 3.1.2.2 sind schließlich die Ergebnisse verschiedener Methoden anhand von TEM-Aufnahmen gezeigt, bei denen fein verteilte Palladiumpartikel direkt in einer Dispersion unter Zugabe von Metallsalz, Blockcopolymer und Reduktionsmittel (oder auch ohne Zugabe von Reduktionsmittel) hergestellt werden. Details der Herstellung der Polymer-Palladium Dispersionen sind in Abschnitt 2.1.2 (S. 32) beschrieben. Für die Charakterisierung der

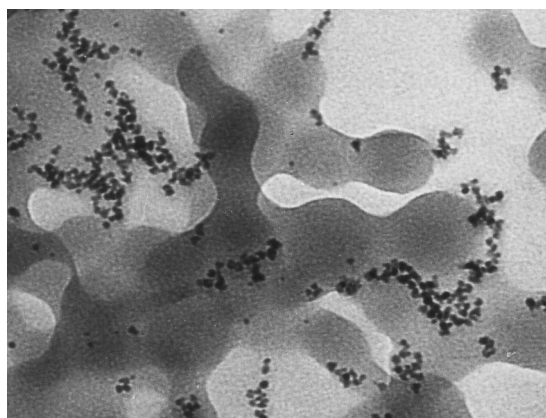
katalytischen Eigenschaften der erhaltenen Membranen wird auf Abschnitt 3.2 (S. 71) verwiesen.

3.1.2.1 Getrennte Synthese von Palladium-Nanopartikeln

Bei dieser Methode der Membransynthese wird Palladiumacetat zunächst mit Ethanol (Reduktionsmittel) in Toluol (Lösungsmittel) unter Zugabe von stabilisierendem Blockcopolymer SE3010 (PS-block-PEO; $M_w(\text{PS}) = 3000 \text{ g/mol}$, $M_w(\text{PEO}) = 1000 \text{ g/mol}$) reduziert. Nach dem Lösen von Palladiumacetat und Blockcopolymer in Toluol wird zunächst eine orange Lösung erhalten, die sich nach Zugabe von Ethanol zunehmend dunkel färbt, bis sie durch Reduktion des Palladiums unter Rühren schwarz wird (nach mehreren Stunden). Die Reduktion mit Ethanol verläuft demnach relativ langsam. Die erhaltenen Palladium-Partikel sind in Abbildung 3-8 (links) gezeigt.



— 15 nm



— 15 nm

Abbildung 3-8: TEM-Aufnahmen; links: Palladium, reduziert mit Ethanol in Toluol in Gegenwart von SE3010; rechts: Palladiumpartikel, nach Fällung in PAA-Dispersion suspendiert

Zu erkennen sind Palladium-Nanopartikel in der Größenordnung von 2,5-6 nm. Sie liegen auf einem TEM-Probenträger größtenteils agglomeriert, aber auch teilweise einzeln vor. Die Agglomeration ist wahrscheinlich eine Folge der Präparation auf dem TEM-Probenträger und entsteht beim Verdampfen des Lösungsmittels. In der Literatur wird aber auch von der Agglomeration ethanolisch reduzierter Metallpartikel (langsame Reduktion)

im Vergleich zu solchen, die mit Hydriden reduziert wurden, berichtet [54]. Unklar bleibt in diesem Fall, wie quantitativ das Metall reduziert wird. Durch Zugabe von Methanol im Überschuss können die erhaltenen Nanopartikel ausgefällt werden. Eine leicht gelbliche Färbung des Überstandes läßt darauf schließen, dass die Reduktion nicht ganz vollständig ist. Führt man die Reduktion ohne Zugabe von Blockcopolymer PS-b-PEO (SE3010) durch, so schlägt sich ein Metallspiegel an der Gefäßwand nieder. Dies ist ein eindeutiges Zeichen, dass das Blockcopolymer zur Formierung und Stabilisierung von Metallpartikeln unbedingt nötig ist. Bemerkenswert ist jedoch, dass PS-b-PEO dieser Blocklänge in Toluol scheinbar keine Mizellen bildet. In Lichtstreuungsmessungen können keinerlei Mizellen nachgewiesen werden. Beide Blöcke des Copolymers, sowohl der hydrophilere (PEO) als auch der hydrophobere (PS), sind bei dieser kurzen Blocklänge (PS: 30 Monomereinheiten und PEO: 25 Monomereinheiten) in Toluol löslich, so dass keine Mizellbildung stattfindet. In der Literatur wird die Mizellbildung von PS-b-PEO in Toluol [44] bzw. THF/Ethanol beschrieben [99, 100]. In beiden Fällen wurden jedoch weitaus höhere Blocklängen, sowohl für PS als auch für PEO, verwendet ($P_n = 298-610$ für PS und $P_n = 80-220$ für PEO).

In der Literatur werden verschiedene Bildungsprozesse für Metall-Nanopartikel in Gegenwart von amphiphilen Blockcopolymeren unterschieden [53] (zitiert sind Untersuchungen mit PS-block-PEO):

- a) Bildung der Metallpartikel in der kontinuierlichen organischen Phase. Dieser Mechanismus tritt auf, wenn das Metallsalz in der organisch-unpolaren Phase löslich ist. Die Blockcopolymermizellen dienen der Stabilisierung der entstehenden Metallpartikel.
- b) Bildung der Metallpartikel in der Grenzregion zwischen Blockcopolymer-Mizelle und kontinuierlicher Phase. Diese Beobachtung wird bei Blockcopolymer-Mizellen mit unpolarem Kern und polarer Hülle gemacht, die sich in polaren Lösungsmitteln bilden. Das Metallsalz ist im polaren Lösungsmittel löslich und das entstehende Metall-Nanopartikel wird in der Mizellhülle stabilisiert [99, 100].
- c) Bildung der Metallpartikel im Kern der inversen Blockcopolymermizelle. Das Metallsalz ist im unpolaren Lösungsmittel völlig unlöslich und wird im polaren Mizellkern des Blockcopolymers solubilisiert, wo sich auch das entstehende Partikel befindet [44, 98].

Da Palladiumacetat in Toluol löslich ist und nicht erst von Mizellen solubilisiert werden muss, trifft mit größter Wahrscheinlichkeit Bildungsweg a) zu. Palladiumacetat kann im System Toluol/ PS-b-PEO sowohl im Lösungsmittel als auch in inversen Blockcopolymermizellen vorhanden sein [53]. Blockcopolymermizellen sind in diesem Fall nicht nachweisbar. Roescher et. al. vermuteten, dass der Polyethylenoxiddblock des Blockcopolymers eine Art Kronenetherstruktur bildet, die die Palladiumionen koordiniert [101]. Nach oder während der Reduktion des Palladiums könnten mehrere dieser Komplexe zu größeren Aggregaten agglomerieren, die dann in Nanopartikeln resultieren. Der polare Polyethylenoxid-Block bindet dabei an der Palladiumoberfläche, während der unpolare Polystyrolblock in die Toluolphase ragt und das Partikel stabilisiert.

Die Reduktion führt zu einer durchscheinenden braun-schwarzen Flüssigkeit. Nach Zugabe eines Überschusses an Methanol verfärbt sie sich grau, und mit bloßem Auge sind kleine Partikel erkennbar, die durch Zentrifugieren vollständig gefällt werden können. Nach Trocknung kann das schwarze Zentrifugat in einer PAA-Dispersion resuspendiert werden. Die Methode der Fällung von Metallpartikeln und ihre anschließende Resuspendierung ist auch an anderer Stelle beschrieben [102, 103]. Das Resuspendieren in der PAA-Dispersion gelingt nicht immer quantitativ. Bei einigen Präparationen blieben größere Agglomerate als Rückstand übrig. Eine PAA-Dispersion mit resuspendierten Palladiumpartikeln ist in Abbildung 3-8 (rechts) gezeigt.

Neben größeren und helleren PAA-Partikeln sind auch kleine, kontrastreiche Palladiumpartikel zu erkennen. Die Größenordnung der Metallpartikel ist 2,5-6,0 nm, wie in Abbildung 3-8 (links, vor Fällung und Resuspendierung). Sie sind ungleichmäßig in der Dispersion verteilt. Nur ein Teil der Partikel liegt einzeln vor, der größere Teil ist weiterhin - wie nach dem Fällungsprozess - agglomeriert. Dies sollte sich durch die anschließende Vernetzung zu einer Membran nicht ändern. Durch diese Präparationsmethode ist demnach eine sehr feine und gleichmäßige Verteilung der Metallpartikel in der Membran nicht zu erreichen. Dennoch ist es möglich, mit dieser Methode katalytisch aktive Membranen herzustellen, allerdings mit relativ geringer Aktivität (Abschnitt 3.2.2, S. 74). Prinzipiell wäre es möglich, eine Polymerdispersion mit einer Metalldispersion zu mischen, ohne die Metallpartikel auszufällen und als Feststoff wieder zu suspendieren. Allerdings müssen dann erhebliche Verdünnungseffekte berücksichtigt und ausgeglichen werden, was bei den

geringen eingesetzten Volumina nicht einfach zu bewerkstelligen ist. Beispiel: 5 ml Palladiumdispersion werden mit 5 ml Polymerdispersion gemischt. Um eine 10 Gew% Membran (bezüglich PAA) zu erhalten, muss demnach eine 20 Gew% Dispersion eingesetzt werden, bei einer 30 Gew% Membran eine 60 Gew%-Dispersion usw. Die Herstellung von PAA-Dispersionen mit hohem Massenanteil ist langwierig, da dafür eine 10 Gew%-PAA-Stammdispersion eingeengt werden muss (Abschnitt 2.1.3.1, S. 34). Dispersionen > 40 Gew% PAA sind mit dieser Methode nur sehr schwer zu erhalten, so dass Membranen aus Dispersionen mit mehr als 20 Gew% PAA-Gehalt mit dieser Methode nicht herzustellen sind.

Die Probleme der nicht sehr gleichmäßigen Verteilung des Palladiums in der PAA-Dispersion durch Fällung/Resuspendieren bzw. der eventuellen Verdünnung der Dispersion lassen sich mit der nachfolgend beschriebenen Methode vermeiden.

3.1.2.2 Palladiumpartikelsynthese in der Polyacrylsäuredispersion

Diese Methode hat, im Gegensatz zur zuvor beschriebenen, den Vorteil, dass in einem Schritt Metallpartikel in der PAA-Dispersion erzeugt werden. Sie müssen nicht getrennt hergestellt, aufgearbeitet und dann in irgendeiner Form in die Polymerdispersion eingebracht werden. So ist die Gefahr auch geringer, dass auf dem Herstellungsweg Metall „verloren“ geht, z.B. durch nicht vollständiges Resuspendieren oder Umfüllen (s. Abschnitt 3.1.2.1). Die allgemeine Vorgehensweise ist, Metallsalz (Palladiumacetat) in einer PAA-Dispersion zu lösen und auf verschiedene Weise zu reduzieren. Variiert werden können der Palladiumgehalt der Dispersion, der Polymergehalt der Dispersion, das Reduktionsmittel und das Blockcopolymer zur Stabilisierung der Palladium-Nanopartikel. Mit Hilfe der Elektronenmikroskopie wurden die beiden letztgenannten Einflüsse untersucht.

Beispiele für die Herstellung von Pd-Nanopartikeln in Gegenwart einer Polymerdispersion sind in der Literatur zu finden [87, 88]. Ein grundsätzliches Problem bei der vorliegenden Arbeit ist die Wahl der Metallmenge. Die Herstellung dünner Membranen ist auf sehr geringe Volumina beschränkt. In der Literatur werden bei der Metallherstellung große Volumina an Lösungsmittel und relativ geringe Metallkonzentrationen verwendet (z.B. 0,68 mmol/l [88]). Bei einer eingesetzten Menge von beispielsweise 5 mg Pd in 5 ml

Dispersion beträgt die Metallkonzentration bereits 9,4 mmol/l. Dazu kommt das zur Stabilisierung des Metalls nötige Blockcopolymer, das in dem kleinen Volumen gelöst werden muss. In der Literatur werden eingesetzte Massenverhältnisse Blockcopolymer/Metall von z. B. 25:1 aufgeführt [88]. In dieser Arbeit wird das vergleichsweise geringe Massenverhältnis von 5:1 eingesetzt, das zur Stabilisierung des Palladiums ausreicht.

Die Synthese von Palladiumpartikeln in Gegenwart der Polyacrylsäuredispersion ist grundsätzlich ohne Zugabe von Reduktionsmittel möglich. Die „Selbstreduktion“ von Palladium in Gegenwart eines Polymerlatex bei Raumtemperatur wurde bereits von Mayer [88] beschrieben. In der vorliegenden Arbeit wird die Reduktion bei 80 °C gleichzeitig mit der Vernetzung durchgeführt, um die Reaktion zu beschleunigen. Palladiumacetat wird zunächst in der Dispersion gelöst, was zu einer orangefarbenen Lösung führt. Es wird in diesem Fall kein Blockcopolymer zur Stabilisierung evt. entstehender Palladiumpartikel benutzt. Anschließend wird Vernetzer zugegeben und bei 80 °C zu einer Membran vernetzt. Nach Beendigung des Prozesses wird ein schwarz gefärbtes Gel erhalten, das sich nach Waschen mit Cyclohexan gefriertrocknen lässt. Abbildung 3-9 zeigt zwei TEM-Aufnahmen der unvernetzten Substanz.

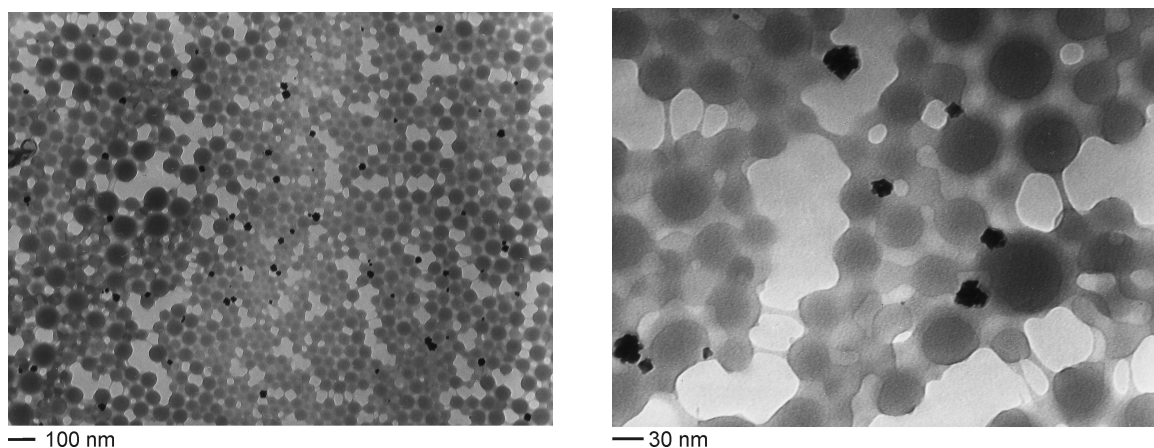
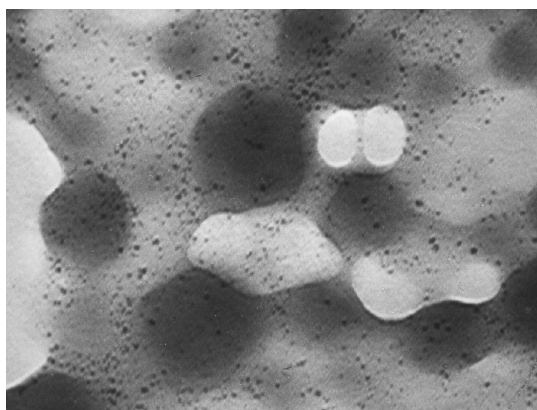


Abbildung 3-9: TEM-Aufnahmen; Palladiumacetat, reduziert in einer PAA-Dispersion bei 80°C, ohne Zugabe von Reduktionsmittel

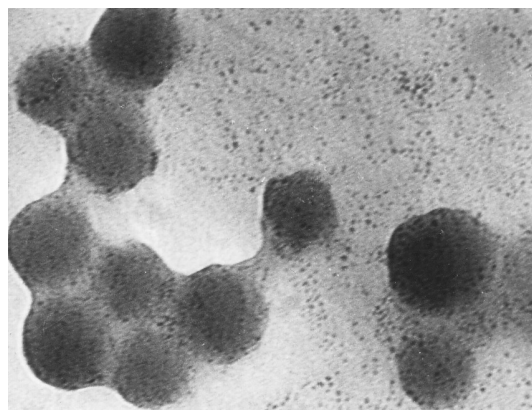
Neben den helleren und größeren Polyacrylsäurepartikeln sind schwarze Palladiumpartikel in einer Größenordnung von ca. 8-30 nm zu erkennen. Sie sind in ihrer Größe breit verteilt und von einer „himbeerförmigen“ Struktur. Offenbar findet ein undefinierter

Reduktionsprozess statt, denn es ist nicht offensichtlich, welche Substanz vom Palladium oxidiert wurde. Die aus diesen Dispersionen erhaltenen Membranen sind spröde und von mäßiger Stabilität (Schrumpfung, Risse). Bei Palladiumgehalten ab 10 mg misslingt der Vernetzungsprozess öfters. Eine katalytische Aktivität ist nachweisbar und die Ergebnisse mit dieser Membran bei der Hydrierung von Cyclohexen sind in Abschnitt 3.2.2 (S. 74) aufgeführt.

Feinere Palladiumpartikel können bei kurzer Reduktionszeit erhalten werden, indem reaktive Hydride als Reduktionsmittel eingesetzt werden. Abbildung 3-10 zeigt zwei TEM-Aufnahmen einer PAA-Dispersion mit darin hergestellten Pd-Nanopartikeln, wobei NaBH_4 als Reduktionsmittel verwendet wurde. Neben den weniger kontrastreichen und größeren PAA-Partikeln sind kontrastreiche („schwarze“) Pd-Partikel zu erkennen, deren Größe ca. 2,0-4,5 nm beträgt. Die Größenordnung ist demnach in etwa dieselbe wie bei der Reduktion mit Ethanol (2,5-6,0 nm, vgl. Abbildung 3-8), wobei diese Partikel etwas kleiner sind. Die geringfügige Abnahme der Partikelgröße stimmt mit Aussagen in der Literatur überein, wonach eine schnellere Reduktion (NaBH_4 im Vergleich zu Ethanol als Reduktionsmittel) zu kleineren Partikeln führt [54, 102, 59]. Die Pd-Partikel sind gleichmäßig über die Polymerpartikel verteilt und liegen nicht agglomeriert vor (wie in Abbildung 3-8, rechts).



— 15 nm



— 15 nm

Abbildung 3-10: TEM-Aufnahmen; Palladiumacetat, reduziert in einer PAA-Dispersion mit NaBH_4 , Stabilisator SE3010

In Abbildung 3-10 befinden sich scheinbar auch einige Palladiumpartikel neben den Polymerpartikeln und sind nicht an diese gebunden. Grundsätzlich lassen sich die PAA-Partikel der verwendeten Dispersionen aus der Lösung abzentrifugieren. Als Ergebnis der Zentrifugation einer Polymer-Palladiumpartikel-Dispersion wird sowohl ein schwarzes Zentrifugat, als auch eine dunkel gefärbter, flüssiger Überstand erhalten. Dies deutet darauf hin, dass ein Teil der kleineren Palladiumpartikel an die Polymerpartikel gebunden ist und mit diesen abzentrifugiert wird, ein weiterer Teil hingegen frei in Lösung vorliegt. Mayer stellte Metallpartikel in Gegenwart von Polymerdispersionen her und gab zusätzlich Polymere zu, die die entstehenden Metallpartikel stabilisieren sollten [87, 88]. Untersucht wurde die Konkurrenz zwischen der Adsorption entstehender Metallpartikel an der Oberfläche der Polymerdispersion und der Stabilisierung der Metallpartikel in Lösung durch das zugegebene Polymer. Das dort benutzte System ist dem hier untersuchten vergleichbar. Die Stabilisierung der entstehenden Metallpartikel kann auch hier auf zwei Arten erfolgen:

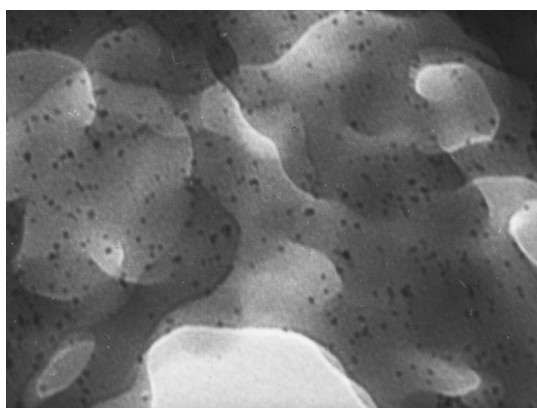
- a) Stabilisierung an der Oberfläche der Polyacrylsäurepartikel – genauer: im Grenzbereich polar (PAA-Kern)/ unpolar (Polystyrol-Hülle)
- b) Stabilisierung durch freies PS-b-PEO in Lösung (wie auch bei einer Reduktion ohne Gegenwart von Polyacrylsäurepartikeln)

In ersterem Fall a) sollte die Herstellung einer Polymer-Metall-Dispersion auch ohne Zugabe von PS-b-PEO gelingen. Jedoch ist dieses in jedem Fall in der Polymerdispersion vorhanden, da es bei der Fällungspolymerisation im Überschuss eingesetzt wird, so dass Mechanismus b) niemals auszuschließen ist. Es ist demnach davon auszugehen, dass die Mechanismen a) und b) bei der Herstellung von Palladiumpartikeln in Gegenwart der verwendeten PAA-Dispersionen in jedem Fall miteinander konkurrieren. Für die in Frage kommende Anwendung als Membran ist jedoch nicht entscheidend, ob die Palladiumpartikel in der unvernetzten Dispersion immobilisiert sind, sondern dass sie an der resultierenden Membran haften.

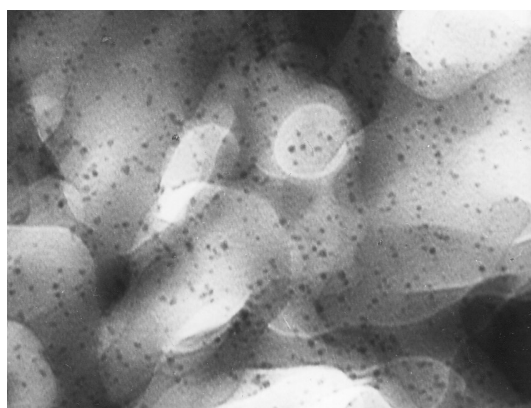
Einen Hinweis, ob die Palladiumpartikel in der Membran immobilisiert sind, gibt der Vernetzungs- und Lösemittelaustauschprozess selbst. Nach der Vernetzung einer Polymer/Palladium- Dispersion erhält man ein schwarzes Gel, das anschließend mit Cyclohexan gewaschen wird, um die flüssige Phase Trimethylbenzol zu verdrängen. Das

verdrängte Trimethylbenzol, das sich in das Cyclohexan mischt, ist vollständig klar und farblos. Würden Palladiumpartikel aus dem Gel herausgelöst, so müßte die Flüssigkeit zumindest leicht braun oder schwarz gefärbt sein, wie dies bei kolloidal gelösten Palladiumpartikeln typisch ist. Auch durch die Behandlung einer bereits getrockneten Membran mit Toluol können sichtbar keine Palladiumpartikel aus der Membran herausgelöst werden. Daraus folgt, dass die Palladiumpartikel nach der Vernetzung fest im oder am Polymer fixiert sind. Da sowohl die Polyacrylsäurematrix als auch die Palladiumpartikel mit einer Hülle aus Polystyrol umgeben sind, ist die Affinität zwischen Polymer- und Metallpartikeln hoch, so dass das Metall gut fixiert werden kann.

Abbildung 3-11 zeigt TEM-Aufnahmen von Membranbruchstücken mit eingelagerten Palladiumpartikeln. Auch in diesem Fall wurde NaBH_4 als Reduktionsmittel verwendet, so dass Abbildung 3-11 direkt mit Abbildung 3-10 verglichen werden kann, die die noch unvernetzte, mit NaBH_4 reduzierte Polymer/Palladium Dispersion zeigt.



— 15 nm



— 15 nm

Abbildung 3-11: TEM-Aufnahmen; Membranfragmente mit immobilisierten Pd-Nanopartikeln, Reduktionsmittel NaBH_4 , Stabilisator SE3010

Die TEM-Bilder der Membranfragmente sind in ihrer Helligkeit ungleichmäßig, was daran liegt, dass sie nicht an allen Stellen gleich gut durchstrahlt werden. Gut zu erkennen sind Palladiumpartikel von 2-4,5 nm Größe, die über die polymere Matrix nahezu gleichmäßig verteilt und nicht agglomeriert sind. Die Größe und Verteilung der Metallpartikel sind demnach gleich wie in der noch unvernetzten Polymer-Palladium-Dispersion (vgl. mit Abbildung 3-10) und werden durch die Membranherstellung (Vernetzung,

Gefriertrocknung) nicht sichtbar verändert. Weiterhin ist der Aufbau der polymeren Matrix aus sphärischen Partikeln zu erkennen. Nicht eindeutig zu sehen ist, ob die Metallpartikel auf der Oberfläche der Polymermatrix oder in ihrem Inneren immobilisiert sind. Um diese Frage zu klären, wurden Aufnahmen eines Membranbruchstückes im Rasterkraftmikroskop (AFM) durchgeführt. Mit dieser Technik lassen sich Oberflächenprofile im Nanometermaßstab abbilden. Abbildung 3-12 zeigt ein AFM-Bild der gleichen Probe (Pd-Partikel + PAA-Matrix) wie Abbildung 3-11.

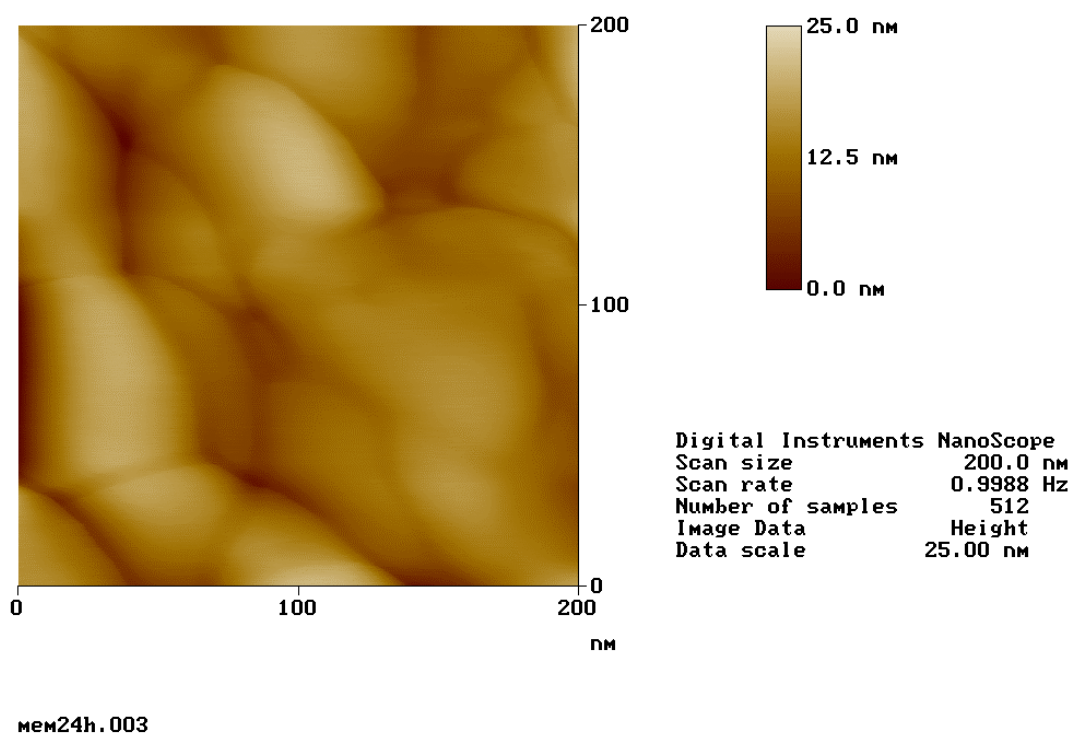


Abbildung 3-12: AFM-Aufnahme; Membranfragment mit immobilisierten Pd-Nanopartikeln, Reduktionsmittel: NaBH_4

Im AFM-Bild ist die aus Einzelpartikeln aufgebaute polymere Matrix zu erkennen, nicht jedoch die kleineren Palladiumpartikel. Die Auflösung des Rasterkraftmikroskops liegt bei wenigen Nanometern und demzufolge sollten Palladiumpartikel in der auf den TEM-Bildern (Abbildung 3-11) beobachteten Größenordnung zu erkennen sein. Die Oberfläche des Polymers erscheint aber vollkommen glatt. Dies ist ein Hinweis, dass das Metall soweit in die PAA-Partikel eingebettet ist, dass es nicht aus deren Oberfläche herausragt. Die PAA-Partikel sind vom gleichen Blockcopolymer PS-b-PEO umhüllt wie das Metall.

Daher ist nicht auszuschließen, dass die Palladiumpartikel in der Hülle der größeren Polymerpartikel stabilisiert werden. Eine Zeichnung soll zur Veranschaulichung dieses Modells dienen:

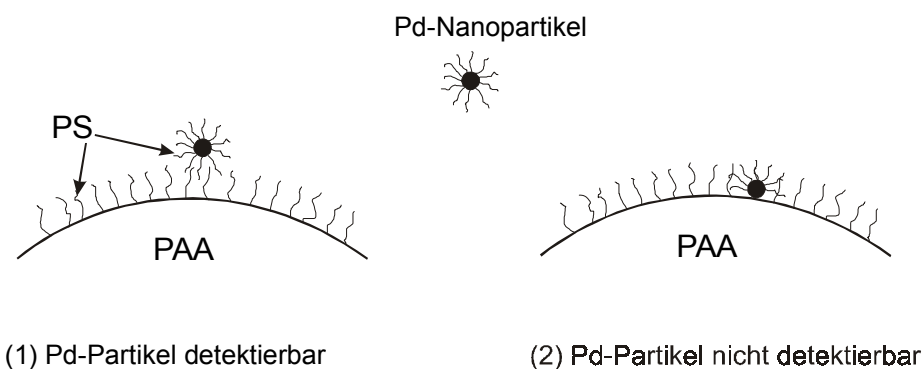


Abbildung 3-13: Mögliche Wechselwirkungsmechanismen zwischen Polyacrylsäure- und Palladiumpartikeln und deren Auswirkung auf die Oberflächenbeschaffenheit

Im Fall (1) befindet sich das Pd-Partikel auf der PS-Hülle des PAA-Partikels und bildet eine detektierbare Erhöhung. In Fall (2) ist das Pd-Partikel in die PS-Hülle des PAA-Partikels eingebettet und nicht als Erhöhung detektierbar. Fall (2) ist plausibel, da sowohl das Metall, als auch die Polyacrylsäure von einer Polystyrol-Hülle umgeben sind und zwischen beiden Partikeln starke Wechselwirkungen bestehen sollten.

Neben SE3010 ist auch das sehr kurzkettige SE1010 zur Herstellung und Stabilisierung von Palladiumpartikeln verwendbar. Die Metallpartikelsynthese ist wiederum sowohl in Gegenwart als auch in Abwesenheit von Polyacrylsäurepartikeln möglich. Jedoch werden Systeme unterschiedlicher Stabilität gebildet. Eine Übersicht über die Eigenschaften von Palladiumpartikeln (aus Palladiumacetat, Lösungsmittel: Toluol oder Trimethylbenzol, Reduktionsmittel: NaBH_4), die mit SE3010 oder SE1010 stabilisiert und in Gegenwart oder Abwesenheit von PAA-Partikeln hergestellt wurden, zeigt Tabelle 3-3:

Tabelle 3-3: Stabilität der Pd-Partikel in verschiedenen Palladium/Blockcopolymer/PAA-Systemen, Reduktionsmittel NaBH₄

System	Stabilität unter Luft
Pd/ SE 3010	stabil
Pd/ SE 3010/ PAA	stabil
Pd/ SE 1010	instabil
Pd/ SE 1010/ PAA	stabil

Instabilität heißt in diesem Fall, dass die Palladiumpartikel agglomerieren und ausfallen, wenn sie nach Herstellung unter Schutzgas mit Luft in Berührung kommen. Instabil sind lediglich Palladiumpartikel, die mit SE1010 stabilisiert werden – sie agglomerieren und fallen innerhalb weniger Minuten aus, während die anderen Proben für Stunden oder Tage stabil bleiben. Reduziert man z.B. Palladium in Gegenwart des gleichen Blockcopolymers SE1010 und einer PAA-Dispersion, so wird ein stabiles System erhalten. Dies beweist, dass die Polymerpartikel eine stabilisierende Wirkung auf die Metallpartikel ausüben, die wahrscheinlich an deren Oberfläche anlagern. Lägen beide Spezies völlig isoliert voneinander vor, so sollten die Palladiumpartikel weiterhin unter Luftsauerstoff ausfallen. Bei der Verwendung von SE3010 als Stabilisator ist kein Unterschied zu sehen, da in diesem Fall auch die Palladiumpartikel allein stabil sind.

In Abbildung 3-14 sind TEM-Aufnahmen von SE1010 - stabilisierten Palladiumpartikeln auf Membranbruchstücken gezeigt. Ihre Größenordnung beträgt 2-4 nm, womit kein wesentlicher Unterschied zu den mit SE3010 stabilisierten Partikeln besteht (Abbildung 3-11). Dennoch zeigen solche Partikel in der Reaktivmembran ein deutlich unterschiedliches Verhalten in der Katalyse (Abschnitt 3.2.3.7, S. 101).

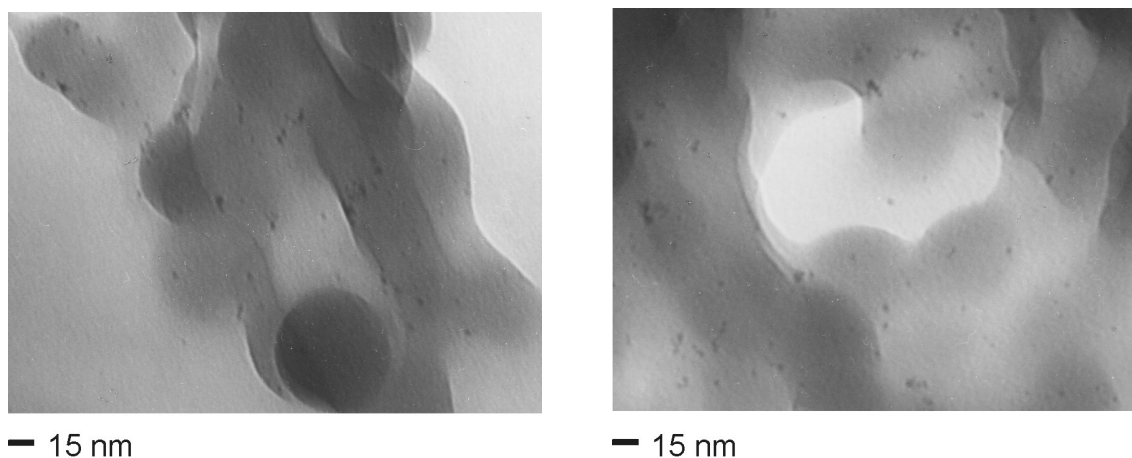


Abbildung 3-14: TEM-Aufnahmen; Membranfragmente mit immobilisierten Pd-Nanopartikeln, Reduktionsmittel NaBH_4 , Stabilisator SE1010

Abbildung 3-15 zeigt Palladiumpartikel, die in einer PAA-Dispersion mit Superhydrid (LiEt_3BH) reduziert wurden. Auf diesen Aufnahmen sind sehr kleine Partikel gerade noch zu erkennen (Markierungen). Ihre Größe liegt nahe der Auflösungsgrenze des Elektronenmikroskops. Dennoch besteht kein Zweifel, dass es sich bei diesen dunkleren „Spots“ um Palladiumpartikel handelt, was durch die Elementaranalyse (Abschnitt 3.1.3, S. 69) und die katalytischen Eigenschaften der Membran (Abschnitt 3.2.3.6, S. 99) nachgewiesen werden kann. Die Größe der Pd-Partikel beträgt weniger als 2 nm. Damit sind sie (außerhalb der Fehlergrenze) kleiner als die Partikel, die mit den Reduktionsmitteln NaBH_4 oder Ethanol hergestellt wurden. Superhydrid ist im Vergleich mit Ethanol und NaBH_4 ein reaktiveres und somit „schnelleres“ Reduktionsmittel. Je schneller der Reduktionsprozess verläuft, desto kleiner sind die erhaltenen Partikel, wie beim Vergleich von Superhydrid und NaBH_4 auch in der Literatur berichtet wird [54, 57, 59, 102].

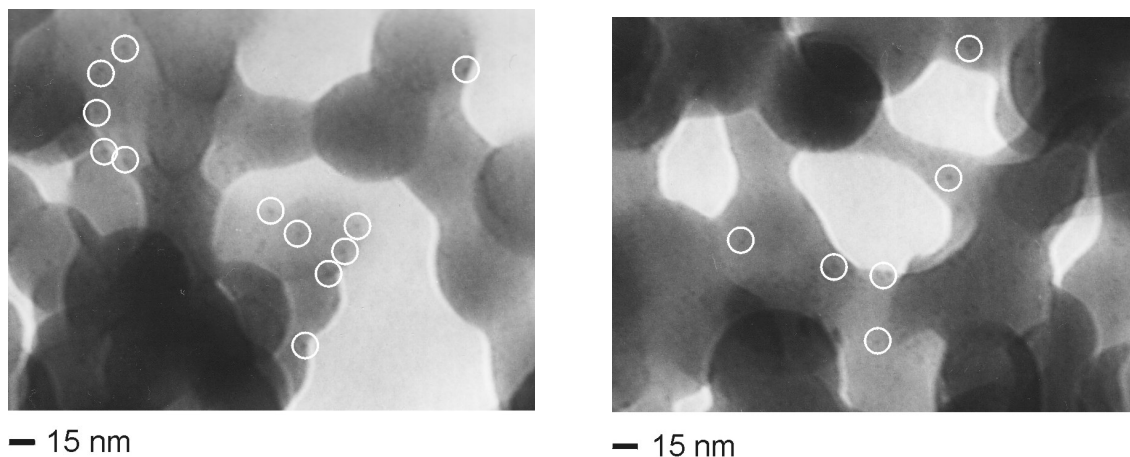


Abbildung 3-15: TEM-Aufnahmen; Membranfragmente mit immobilisierten Pd-Nanopartikeln (mit Kreisen markiert), Reduktionsmittel Superhydrid, Stabilisator SE3010

Bei der Verwendung von Superhydrid als Reduktionsmittel ist unbedingt darauf zu achten, dass dieses sich in frischem Zustand befindet. Nur dann findet eine besonders schnelle Reduktion mit dem reaktiven Reagenz statt und die resultierenden Partikel sind ≤ 2 nm groß. Wird gealtertes (teilweise hydrolysiertes) Superhydrid verwendet, so dauert die Reduktion wesentlich länger und durch den langsamen Reduktionsprozess werden vergleichsweise große Partikel von ca. 4 nm Größe erhalten (vgl. Abbildung 3-16 rechts und links). Eine solche Beobachtung wurde anhand eines ähnlichen Systems auch schon von Klingelhöfer [57] gemacht.

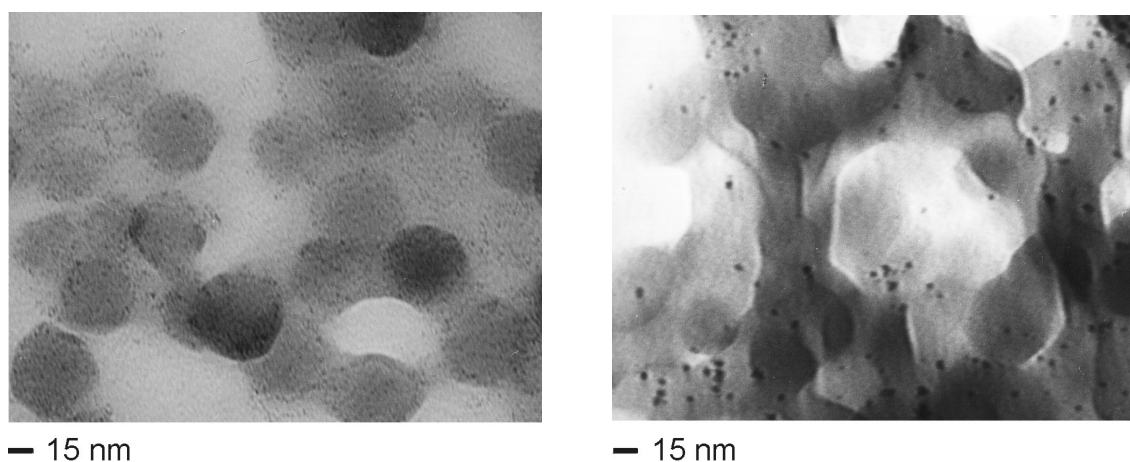


Abbildung 3-16: TEM-Aufnahmen; schnelle (links) und langsame (rechts) Reduktion mit Superhydrid – Auswirkung auf die Größe der Palladiumpartikel

3.1.3 Elementarzusammensetzung

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die Struktur der polymeren Membran und die Größe und Verteilung des Katalysators in der Membran diskutiert. Mit Hilfe von Messungen in der Elektronenstrahl-Mikrosonde (elementspezifische X-Ray-Analyse) wurde die Zusammensetzung der Membran bestimmt.

Tabelle 3-4: Elementzusammensetzung verschiedener Reaktivmembranen

PAA [Gew%]	m _{Pd} [g]	[Gew%]						[Mol%]					
		C	O	Na	Cl	K	Pd	C	O	Na	Cl	K	Pd
4	2	94,04	2,49	0,48	1,51	0,02	1,48	97,11	1,93	0,26	0,53	0,01	0,17
10	2	96,63	1,92	0,25	0,58	0,01	0,61	98,13	1,46	0,13	0,20	0,00	0,07
20(a)	2	93,04	4,66	0,15	1,52	0,39	0,24	95,64	3,60	0,08	0,53	0,12	0,03
20(b)	2	97,25	2,08	0,11	0,33	0,00	0,23	98,22	1,58	0,06	0,11	0,00	0,03
30(a)	2	94,52	4,01	0,25	0,98	0,12	0,11	96,40	3,07	0,13	0,34	0,04	0,01
30(b)	2	94,31	5,08	0,07	0,42	0,01	0,11	95,92	3,88	0,04	0,15	0,00	0,01
10	5	94,44	2,66	0,75	0,85	-	1,31	97,10	2,05	0,40	0,30	-	0,15

Fehler: C 3%; O 1,5%; Na 5%; Cl 3,5%; K 3,5%; Pd 8%

Die Elementzusammensetzungen von Membranen unterschiedlichen Polymergehaltes (angegeben ist der Polymergehalt der verwendeten PAA-Dispersion) und verschiedenen Palladiumgehaltes sind in Gewichtsprozent (Gew%) und Molprozent (Mol%) in Tabelle 3-4 angegeben. Der Palladiumanteil ist in allen hergestellten Membranen sehr gering und liegt meistens weit unter 1 %, sowohl in Massen- als auch in Atomanteilen. Bei der Membran mit dem höchsten Pd-Anteil von 5 mg beträgt der Massenanteil 1,31 % und der Atomanteil 0,15 %. Bei einer Membran mit wenig Polymeranteil (aus 4 Gew% Dispersion) liegt der Palladiumanteil in einer ähnlichen Größenordnung, weil in diesem Fall weniger Polymer und relativ viel Palladium in der Membran vorhanden ist (Das Lösungsmittel

wurde zuvor durch Gefriertrocknung entfernt). Mit steigendem Polymergehalt in der PAA-Dispersion (10 Gew%, 20 Gew%, 30 Gew%) sinkt der relative Palladiumanteil. Es sind jeweils zwei Membranen aufgeführt, die aus einer 20 Gew% bzw. 30 Gew% PAA-Dispersion hergestellt wurden. Beim Vergleich ihrer Zusammensetzungen wird deutlich, dass die Membranherstellung sehr gut reproduzierbar ist.

In den Membranen ist generell ein Anteil an Chlor bis zu etwa 0,5 Mol% enthalten. Der Chlorgehalt ist auf den zugegebenen Vernetzer zurückzuführen und wurde bereits in Abschnitt 3.1.1 (S. 48) diskutiert. Genauso ist das Auffinden von Natrium und Kalium in den Membranen zu erklären.

3.2 Katalytische Messungen

Im wesentlichen führen verschiedene Synthesewege der Polymer-Palladium-Membranen zu unterschiedlich großen Metallpartikeln und verschiedenen örtlichen Verteilungen der Metallpartikel in der polymeren Matrix. Diese Ergebnisse wurden bereits in Abschnitt 3.1.2 (S. 55) diskutiert.

Der nächste Schritt besteht in der Untersuchung der katalytischen Eigenschaften der Polymer-Metall-Verbundsysteme. Der einfachste Test auf Aktivität eines Katalysatorsystems ist die Hydrierung im Batchreaktor. So können noch vor der Vernetzung zu einer Reaktivmembran ausgewählte Polymer-Palladium-Dispersionen (zur Herstellung s. Abschnitt 2.1.2.1, S. 32) auf ihre katalytische Aktivität in der Hydrierung von Cyclohexen getestet werden. Diese Tests sind geeignet als Vorversuche, um die Funktionsfähigkeit des hergestellten Systems zu testen und werden in Abschnitt 3.2.1 (S. 72) beschrieben.

Aus den verschiedenen, in Abschnitt 3.1.2 (S. 55) bereits anhand von TEM-Charakterisierung diskutierten Synthesemethoden, soll die am besten geeignete ausgewählt werden, nach der die Membranen im folgenden hergestellt werden sollen. Die Entscheidungskriterien für der Auswahl der geeignetsten Herstellungsmethode sind:

- a) eine möglichst hohe katalytische Aktivität, bezogen auf die eingesetzte Metallmenge
- b) eine möglichst einfache Herstellung
- c) eine möglichst hohe Membranstabilität

Punkt a) wird anhand der einfachen Hydrierung von Cyclohexen (in Gasphase) im Membranreaktor in Abschnitt 3.2.2 (S. 74) untersucht. Die Punkte b) und c) werden an dieser Stelle ebenfalls diskutiert.

Nach Auswahl der geeigneten Herstellungsmethode bzw. des geeigneten Membrantyps können die katalytischen Eigenschaften der Reaktivmembranen anhand einer Folgereaktion (Propinhydrierung) untersucht werden. Dabei werden die möglichen Syntheseparameter der Reaktivmembran verändert, um ihren Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften zu untersuchen. In Abschnitt 3.2.3 (S. 77) werden die katalytischen

Eigenschaften (Umsatz, Selektivität) der Membranen in Abhängigkeit ihrer Syntheseparameter qualitativ diskutiert. In Abschnitt 3.3 (S. 110) wird schließlich die Kinetik der Folgereaktion an ausgewählten Membranen modelliert, um eine quantitative Beschreibung der Membraneigenschaften zu erhalten.

3.2.1 Aktivitätstests in Flüssigphase

In Abbildung 3-17 sind Aktivitätstests mit verschiedenen Polymer-Palladium-Dispersionen in flüssiger Phase gezeigt. In beiden Fällen wurde das Palladium in der PAA-Dispersion gelöst und reduziert (s. Abschnitt 2.1.2.1). Die Umsätze von Cyclohexen wurden jeweils aus der verbrauchten Menge an Wasserstoff errechnet (Gl. 3-1) (221 ml Wasserstoff ist die Menge, die zur vollständigen Hydrierung der eingesetzten Menge Cyclohexen notwendig ist).

$$Umsatz(\%) = \frac{V_{Wasserstoff}(ml)}{221ml} * 100 \quad \text{Gl. 3-1}$$

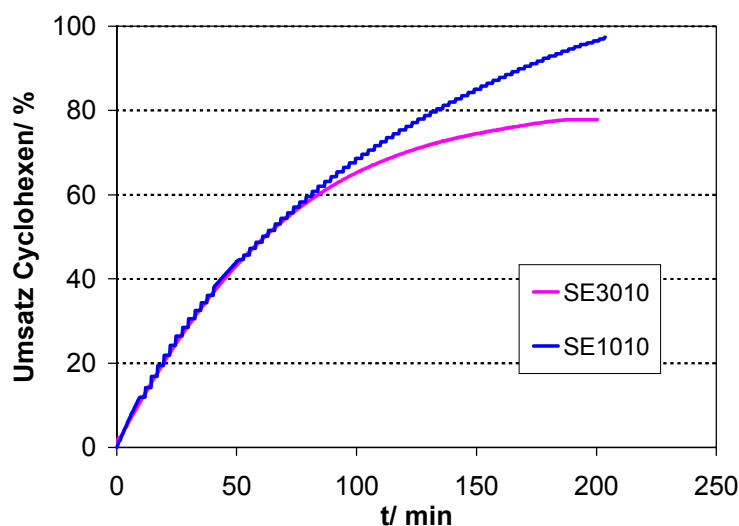


Abbildung 3-17: Aktivitätstests von Polymer-Palladium-Dispersionen in Toluol; hergestellt mit verschiedenen Blockcopolymeren zur Pd-Stabilisierung; Reduktionsmittel NaBH_4 ; Gesamtvolumen 50 ml; 0,81 g Cyclohexen; 2 mg Pd; 450 mg PAA, $T = 25^\circ\text{C}$, $p(\text{H}_2) = 1,4 \text{ bar}$

Die Messungen wurden mit zwei verschiedenen Polymer-Palladium-Dispersionen durchgeführt. Sie unterscheiden sich in dem zur Metallstabilisierung verwendeten Blockcopolymer (SE3010 bzw. SE1010). Beide Polymer-Palladium-Dispersionen zeigen katalytische Aktivität. D.h. die Palladiumpartikel sind grundsätzlich katalytisch aktiv, auch wenn sie in Gegenwart einer PAA-Dispersion hergestellt werden. Aus den Messkurven lassen sich die Anfangsaktivitäten der Katalysatoren ermitteln. Die Anfangsaktivität wird aus der maximalen Steigung der Kurven zu Beginn der Messung ermittelt, die dem Wasserstoffverbrauch pro Zeit entspricht. Durch Normierung auf die eingesetzte Masse an Palladium und den eingestellten Druck errechnet sich die Aktivität des Katalysators (Gl. 3-2)

$$Aktivität = \frac{V_{Wasserstoff}}{t \cdot m_{Pd} \cdot p} \left[\frac{ml}{min \cdot g \cdot bar} \right] \quad \text{Gl. 3-2}$$

In Tabelle 3-5 sind die Aktivitätswerte der verschiedenen Messungen aufgeführt. Zum Vergleich ist eine Messung mit reinen, mit SE3010 stabilisierten Palladiumpartikeln aufgeführt (Messung in größerem Reaktor und mit höherer Palladiummenge).

Tabelle 3-5: Aktivitätswerte von Polymer-Palladiumdispersionen und einer reinen Palladiumdispersion

Präparation	Aktivität [ml/(min·g·bar)]
PAA/ Pd/ SE3010	1100
PAA/ Pd/ SE1010	1400
Pd/ SE3010 ¹⁾	4000

¹⁾ 52 mg Pd, 8 ml Cyclohexen, V_{gesamt} = 60 ml

Die Anfangsaktivitäten der Polymer-Palladium Dispersionen sind in etwa gleich. Interessant ist der Vergleich zwischen reinen Metallpartikeln und den Polymer-Palladium Dispersionen, wobei die reinen Palladiumpartikel eine deutlich höhere Aktivität zeigen. Offenbar wird die Aktivität gebremst, indem das Palladium an die Oberfläche der PAA-Partikel anlagert und Teile der Metalloberfläche unzugänglich gemacht werden.

3.2.2 Aktivitätsvergleich im Membranreaktor

Welche Unterschiede die nach verschiedenen Methoden hergestellten Membranen in Ihrer katalytischen Aktivität zeigen, soll in diesem Abschnitt dargestellt werden. Als Testreaktion dient die Hydrierung von Cyclohexen zu Cyclohexan. Es handelt sich hierbei um eine oft angewandte Testreaktion zur Bestimmung der katalytischen Aktivität von Katalysatorsystemen. Alle Messungen wurden mit gefriergetrockneten Membranen im Membranreaktor (s. Abschnitt 2.3.1, S. 43) durchgeführt. Als Vergleichskatalysator dient Palladium auf Aktivkohle, welcher gleichmäßig auf ein Filterpapier verteilt und in die Messzelle gelegt wurde. Die Palladiummenge in den Membranen bzw. der Aktivkohle war jeweils gleich (10 mg). Das Einsatzgemisch aus 89 Vol% Wasserstoff und 11 Vol% Cyclohexen (ermittelt aus dem Gleichgewichts-dampfdruck von Cyclohexen in Wasserstoff nach [104]) wurde nach einmaligem Durchfluss analysiert. Der Fehler in der Umsatzbestimmung beträgt ca. $\pm 2\%$.

Tabelle 3-6: Umsatz an Cyclohexen, gemessen an verschieden hergestellten Membranen

Membranherstellung	T [°C]	Umsatz [%]
(1) Pd mit EtOH reduziert - <u>resuspendiert</u> in 7 Gew% PAA	26	45,5
(2) ohne Reduktionsmittel reduziert in 7 % PAA	26	46,6
(3) mit NaBH ₄ reduziert in 7 % PAA	26	78,6
(4) mit Superhydrid (LiEt ₃ BH) reduziert in 7 % PAA	27	89,4
Pd/ Aktivkohle auf Filterpapier	20	98,5

Durchfluss = $2,1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$; Einsatzgemisch: 89 Vol% H₂/ 11 Vol% Cyclohexen, Palladiummenge jeweils 10 mg, Membrandicke = 1 mm, Durchmesser = 55 mm

Wie aus den Messwerten ersichtlich ist, unterscheiden sich die verschiedenen Membranen deutlich in ihren katalytischen Eigenschaften. Die geringsten Umsätze an Cyclohexen liefern die Membran mit resuspendierten Palladiumpartikeln und die Membran, in der das Metallsalz ohne Zugabe von Reduktionsmittel bei 80 °C reduziert wurde. Beide liegen

etwa gleich bei einem Umsatz von 45-47 %. Deutlich aktiver sind die Membranen, bei denen das Palladiumsalz mit Hydriden (NaBH_4 , Superhydrid) in der Dispersion reduziert wird. Vor dem Hintergrund der im Transmissionselektronenmikroskop gewonnenen Erkenntnisse (Abschnitt 3.1.2, S. 55) überrascht dieses Ergebnis nicht. Bei der Reduktion ohne Zugabe von Reduktionsmittel entstehen relativ große und sehr breit verteilte Palladiumpartikel mit bis zu ca. 30 nm Durchmesser. Durch die relativ großen Partikel ist die katalytisch aktive Oberfläche pro eingesetzter Metallmenge gering. Die erhaltenen Membranen sind relativ spröde und zeigen eine geringe mechanische Stabilität. Die Herstellung von Reaktivmembranen nach dieser Methode ist demnach nachteilig und wurde nicht weiter verfolgt.

Nach der Resuspendierung zuvor hergestellter und ausgefällter Palladiumpartikel in einer Polyacrylsäuredispersion ist der Großteil der ursprünglich kleinen (ca. 2-6 nm) Partikel zu größeren Agglomerationen zusammengewachsen. Sowohl eine wachsende Partikelgröße als auch eine Agglomeration führen zu einer Verkleinerung der katalytisch wirksamen Metalloberfläche und somit zu einer Verringerung der katalytischen Aktivität, so dass nur Umsätze von ca. 47% erzielt werden. Da diese Herstellungsmethode zudem relativ aufwendig und die Reproduzierbarkeit nicht sehr gut ist (schlechte Resuspendierung der Metallpartikel), wurde auch sie nicht weiter verfolgt.

Die vorteilhafteste Methode zur Reaktivmembran-Herstellung aus Polyacrylsäure- und Palladiumpartikeln ist die Reduktion von Palladiumsalz in der PAA-Dispersion mit Natriumborhydrid oder Superhydrid. Durch diese Methode werden kleine, über die polymere Matrix feinverteilte Metallpartikel und somit eine höhere katalytisch aktive Oberfläche erhalten. Dies schlägt sich in den hohen erzielten Umsätzen nieder. Die mit Superhydrid hergestellte Membran liefert einen ca. 10 % höheren Umsatz als die mit NaBH_4 hergestellte. Bei der Hydrierung von Cyclohexen in der Flüssigphase mit Metallpartikeln, die alternativ mit NaBH_4 oder Superhydrid reduziert wurden, wurde ein solches Ergebnis bereits berichtet [53]. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Reduktion mit dem schneller reagierenden Reduktionsmittel Superhydrid besonders kleine Palladiumpartikel und eine hohe katalytisch aktive Oberfläche liefert (s. auch [54, 57, 59, 102]).

Übertroffen werden beide Membranen durch den kommerziellen Palladium/ Aktivkohle-Katalysator, der eine weitaus höhere Oberfläche besitzt und an dem das Edukt zu nahezu 100 % umgesetzt wird. Dennoch ist bemerkenswert, dass die aktivste Membran im Umsatz

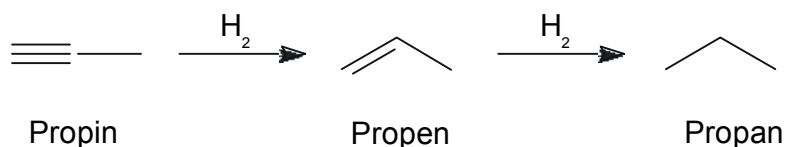
nur 10% unter diesem sehr reaktiven Katalysator liegt und annähernd 90 % Umsatz möglich sind. Eine reine Betrachtung der Aktivität eines Katalysators greift zu kurz, wenn eine Reaktion mit mehreren möglichen Produkten möglichst selektiv bezüglich des Wunschproduktes gesteuert werden soll. Katalysatoren mit zu großer Aktivität können die Selektivität einer Reaktion sogar negativ beeinflussen, da die Selektivität mit steigendem Umsatz sinkt (s. Abschnitt 1.1.1.3, Abbildung 1-6). Deshalb wird für eine Hydrierung mit Folgeprodukt, wie z.B. die Propinhydrierung niemals Palladium auf Aktivkohle eingesetzt, da dieser Katalysator zu reaktiv ist und zuviel von dem Folgeprodukt Propan gebildet wird. Die Aktivität kann demnach kein alleiniges Kriterium zur Beurteilung eines Katalysatorsystems sein.

Allerdings ist es erwünscht, den eingesetzten Katalysator möglichst effektiv zu nutzen und bei Bedarf weniger Katalysator (evt. auf kleinerer Oberfläche) einzusetzen, statt Teile des Katalysators ungenutzt zu lassen, was unwirtschaftlich ist. Bei den weniger reaktiven Membranen bleibt Katalysator ungenutzt, z.B. durch zu große Metallpartikel. Bei dem Verfahren der Reduktion des Metallsalzes in der Dispersion mit Hydriden wird die eingesetzte Katalysatormenge am effektivsten genutzt, da sehr kleine Metallpartikel erhalten werden. Zugleich ist dieses die einfachere Methode der Membranherstellung im Vergleich zur Methode der Reduktion des Metallsalzes mit Ethanol in Toluol, anschließender Fällung der Partikel und schließlich Resuspendierung in der PAA-Dispersion. Aus den genannten Gründen wurden alle weiteren katalytischen Untersuchungen (Selektivhydrierungen, Abschnitt 3.2.3, S. 77) mit diesem Membrantyp durchgeführt.

3.2.3 Selektivhydrierungen mit Reaktivmembranen

Die selektive Durchführung einer heterogen katalysierten Reaktion ist der Zweck der in dieser Arbeit untersuchten Reaktivmembranen. Sie soll als aktive Kontaktor-Membran benutzt werden, die von den Reaktanden konvektiv durchströmt wird (s. Abschnitt 1.1.1.3, S. 6).

Als Modellreaktion dient die Hydrierung von Propin. Diese Reaktion ist auf einfache Weise in der Gasphase durchführbar und leicht handhabbar, sowohl hinsichtlich des Reaktoraufbaus, als auch der Produktanalyse per Gaschromatographie. Die Propinhydrierung gehört zur Klasse der irreversiblen Folgereaktionen.



Diese Reaktion ist eine der einfachsten Gasphasenhydrierungen und eignet sich als Modellreaktion für Selektivitätsuntersuchungen. Es existiert nur ein Zwischenprodukt (Propen) und ein Endprodukt (Propan). Als Nebenprodukte entstehen sogenannte „Grünöle“. Dabei handelt es sich um eine komplexe Mischung aus ungesättigten höhermolekularen Kohlenwasserstoffen [105], die im Gaschromatographen leicht zu identifizieren sind. Ein typisches Gaschromatogramm eines Produktgemisches nach Durchtritt durch die Membran ist in Abbildung 3-18 gezeigt.

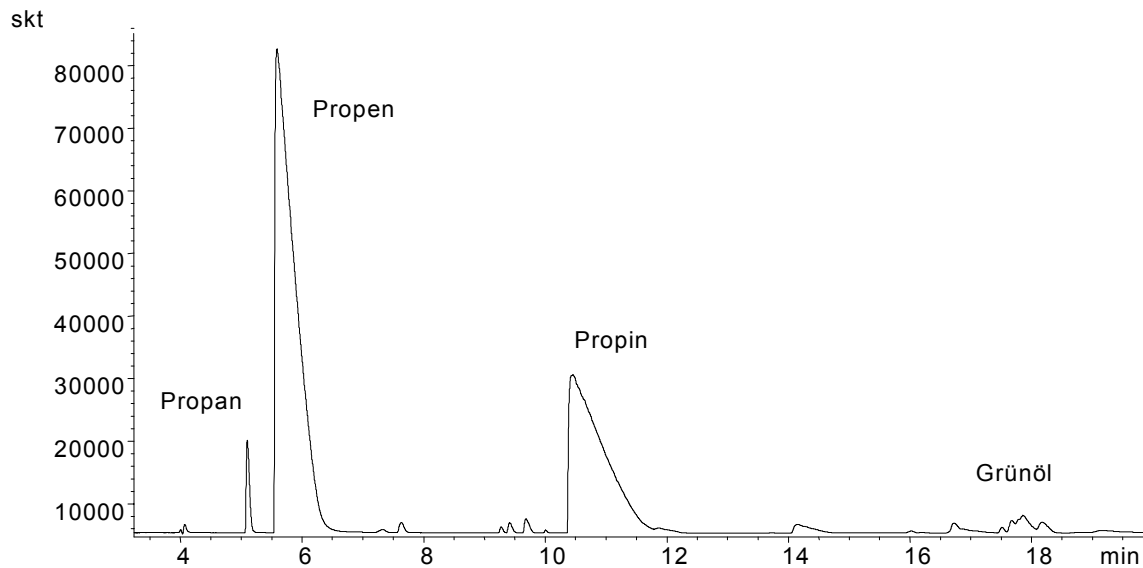


Abbildung 3-18: Gaschromatogramm eines Produktgemisches

Die Messungen wurden in zwei verschiedenen Reaktoren durchgeführt: dem Membranreaktor und dem Festbettreaktor. Ersterer dient der Vermessung der Reaktivmembranen. Im Festbettreaktor wurden vergleichende Messungen mit zerkleinertem Membranmaterial in Festbett-Schüttung durchgeführt, um am gleichen Katalysator herauszufinden, ob das Membrankonzept Vorteile hat. Desweiteren diente der Festbettreaktor zu vergleichenden Messungen mit kommerziellen Katalysatoren. Durch diese Messungen sollen ebenfalls die Vorteile des Membrankonzepts deutlich werden.

Als Reaktionsprinzip wurde der einmalige Durchtritt des Reaktionsgemisches Propin/ Wasserstoff durch die Reaktivmembran bzw. die Festbettschüttung gewählt. Der Fluss durch die Membran ist auf die Membranfläche ($d = 55 \text{ mm}$, $A = 23,76 \text{ cm}^2$) und den vor der Membran herrschenden Druck (aus Druckverlustmessung) bezogen:

$$\text{Fluß} \left[\frac{\text{ml}}{\text{min} \cdot \text{cm}^2} \right] = \frac{\text{Eduktstrom} [\text{ml} / \text{min}]}{\text{Membranfläche} [\text{cm}^2]}$$

Auf der Austrittsseite wurde das Produktgemisch analysiert. Die genaue Durchführung der Messungen ist in Abschnitt 2.3.1 (S. 43) beschrieben.

Aus den Prozentanteilen von Propan, Propen, Propin und Nebenprodukten können der Umsatz und die Selektivität der Reaktion nach Gl. 3-3 und Gl. 3-4 bestimmt werden:

$$\text{Umsatz}(\%) = \frac{98 - \text{Propin}(\%)}{98} \cdot 100 \quad \text{Gl. 3-3}$$

$$\text{Selektivität}(\%) = \frac{\text{Propen}(\%)}{98 - \text{Propin}(\%)} \cdot 100 \quad \text{Gl. 3-4}$$

Die Zahl 98 in beiden Formeln ergibt sich aus der Reinheit des eingesetzten Propins von ca. 98 %. Dieser Wert konnte auch mit einer GC-Messung bestätigt werden. Es sind bereits im Eduktstrom Verunreinigungen enthalten, die bei der Auswertung der Messungen berücksichtigt werden müssen. Die Selektivität ist definiert als Prozentanteil des gewünschten Zwischenproduktes Propen am Gesamtprodukt. Die gesamte Produktmenge wird aus dem verbrauchten Propin errechnet, so dass auch alle Nebenprodukte (Grünöl) berücksichtigt werden.

In Abschnitt 3.2.2 (S. 74) sind Aktivitätstests mit auf verschiedenen Wegen hergestellten Membranen gezeigt. Das einfachste Herstellungsverfahren, das gleichzeitig die reaktivsten Membranen liefert, ist die Reduktion des Palladiumsalzes direkt in der Dispersion mit reaktiven Hydriden. Die hier beschriebenen Selektivhydrierungen wurden nur mit Membranen nach dieser Herstellungsmethode durchgeführt. Allein bei dieser Herstellungsmethode ist die Variation mehrerer Syntheseparameter möglich. Diese sind: der Polymergehalt der verwendeten Dispersion, das Reduktionsmittel, der Palladiumgehalt und die Art des Blockcopolymers zur Palladiumstabilisierung. Von jedem dieser Parameter ist ein Einfluss auf das Umsatz-/Selektivitätsverhalten der Reaktivmembran zu erwarten. Die Nomenklatur der verschiedenen Membranen beinhaltet a) die Menge und PAA-Gehalt (Gew%) der eingesetzten Dispersion, b) die in den Ansatz eingebrachte Palladiummenge, c) das eingesetzte Reduktionsmittel und d) das zur Palladiumstabilisierung eingesetzte Blockcopolymer. Beispiel: 5 ml 10 Gew% PAA/ 2 mg Pd/ NaBH₄/ SE3010.

3.2.3.1 Reproduzierbarkeit der Versuche

Vor der Diskussion der Ergebnisse ist eine Fehlerabschätzung der Messwerte nötig. Der Umsatz des Eduktes wird bei gleichbleibender Temperatur durch den Fluss des Eduktgemisches durch die Membran variiert. Die Verweilzeit des Eduktes Propin in der Membran (und damit am Katalysator) ist reziprok dem Fluss des Gasgemisches durch die Membran. Typische Produktzusammensetzungen mehrerer gleichartiger Membranen sind in Abbildung 3-19 gezeigt.

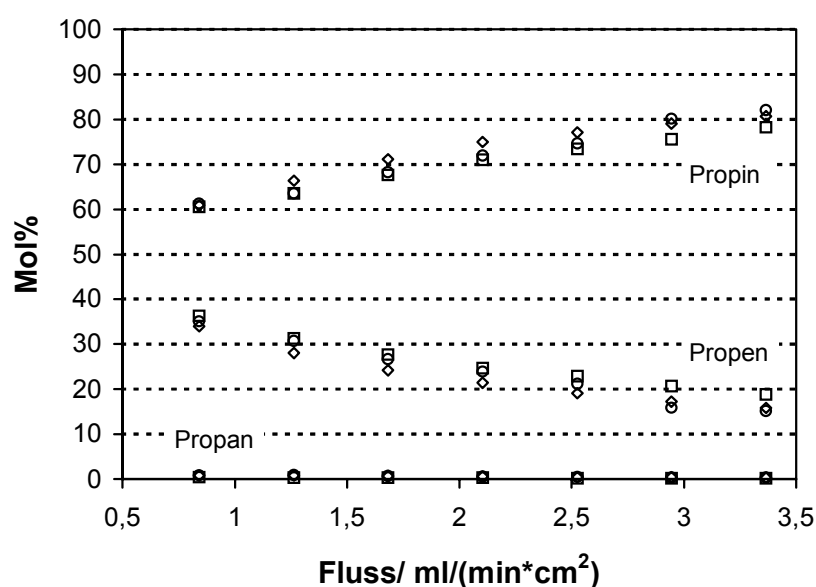


Abbildung 3-19: Produktzusammensetzung in Abhängigkeit des Flusses bei mehreren gleichartigen Membranen. 5 ml 4 Gew% PAA/ 2 mg Pd/ Superhydrid/ SE3010; Partialdruckverhältnis: $p(\text{Propin})/p(\text{H}_2) = 1/1$; $T = 24-28\text{ }^\circ\text{C}$

Wie zu erwarten ist, fällt der Anteil an Propen und damit der Umsatz mit höherem Durchfluss und kürzerer Verweilzeit, wobei sich der Anteil an Propan über den gesamten Bereich kaum verändert. Die experimentelle Streuung der Messwerte für Propin und Propen liegt im Bereich von $\pm 3\%$ absolutem Fehler über den gesamten Durchflussbereich. Im Umsatz/ Selektivitätsdiagramm wirkt sich dieser experimentelle Fehler folgendermaßen aus (Abbildung 3-20):

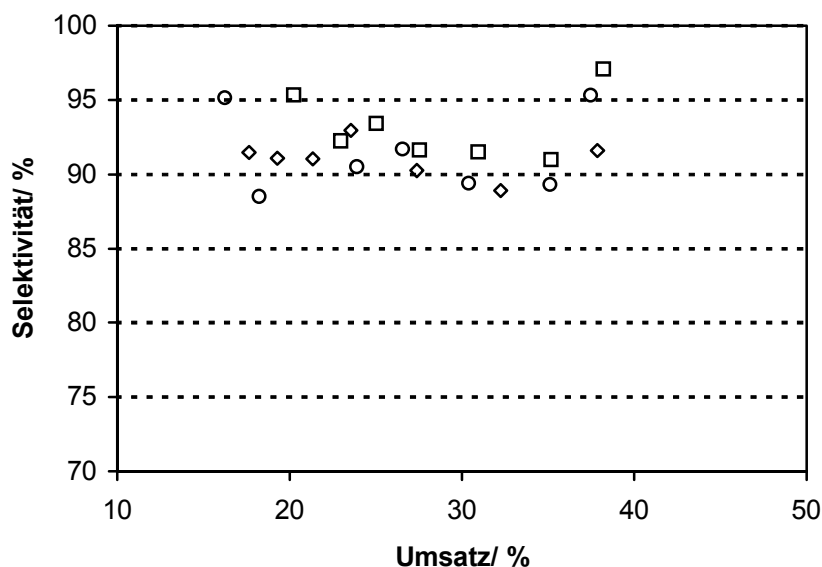


Abbildung 3-20: Selektivität in Abhängigkeit des Umsatzes bei mehreren gleichartigen Membranen: 4 Gew% PAA/ 2 mg Pd/ Superhydrid/ SE3010; Partialdruckverhältnis: $p(\text{H}_2)/p(\text{Propin}) = 1/1$; $T = 24\text{--}28\text{ }^\circ\text{C}$

Die Abweichungen bei der Produktzusammensetzung beeinflussen beide daraus hergeleiteten Größen, Umsatz und Selektivität. Aus der Streuung der in Abbildung 3-20 aufgetragenen Werte können die Fehler beider Größen abgeschätzt werden. Die Verschiebung in den erhaltenen Umsätzen beträgt bis zu 5 %. Die Streuung der Selektivität beträgt ca. $\pm 2,5\text{ }%$. Die Membranen wurden aus verschiedenen PAA-Dispersionen hergestellt und an verschiedenen Tagen präpariert und vermessen. Messungen mit anderen Membrantypen zeigen qualitativ eine ähnliche statistische Streuung der Umsätze und Selektivitäten.

3.2.3.2 Nutzung der Membranfläche

Die wichtigste Stellgröße bei der Durchführung katalytischer Messungen ist der Fluss der Edukte durch die Reaktivmembran. Dieser wird generell auf die gesamte zugängliche Membranfläche bezogen. In diesem Abschnitt soll untersucht werden, welcher Anteil der Membranfläche ungenutzt bleibt.

Im benutzten Reaktoraufbau erfolgte die Anströmung mit Edukt senkrecht zur Membranfläche. Es musste ausgeschlossen werden, dass der Edukt/ Produktstrom eventuell nur durch die Mitte der kreisrunden Membran fließt und der äußere Teil der Membran für die Katalyse ungenutzt bleibt. Um diese Frage zu klären wurde die zugängliche Membranfläche durch Abdeckringe verschiedenen Querschnitts (Teflon) variiert. Die für die eigentlichen Messungen verwendete Fläche von ca. $23,8 \text{ cm}^2$ wurde in etwa auf ein Drittel ($7,1 \text{ cm}^2$) verkleinert. Im Falle, dass nur die Mitte der Membranfläche durchströmt wird, ist keine Änderung des Eduktumsatzes bei Vergrößerung der Fläche zu erwarten. Im Fall einer vollständigen Nutzung der Membran sollte eine Vergrößerung auf die volle Membranfläche (bei gleichem Volumenstrom an Edukt) eine proportionale Erhöhung des Umsatzes zur Folge haben. In Tabelle 3-7 sind die Messungen bei Variation der zugänglichen Membranfläche dargestellt

Tabelle 3-7: Umsatz in Abhängigkeit von der Membranfläche bei gleichem Volumenstrom ($p(\text{H}_2)/p(\text{Propin}) = 1/1$) (Membran 5 ml 4 Gew% PAA/ 2 mg Pd/ Superhydrid/ SE3010)

Durchmesser [mm]	Fläche [cm ²]	Fluss [ml/min]	Propan [Vol%]	Propen [Vol%]	Propin [Vol%]	Umsatz [%]
30	7,1	20	0,2	18,3	78,3	20,1
30	7,1	80	0,1	7,2	90,5	7,7
55	23,8	20	0,7	43,8	50,2	48,8
55	23,8	80	0,3	20,0	75,4	23,1

Bei 20 ml/min Gasstrom erhöht sich der Umsatz von 20,1 % auf 48,8 % bei Vergrößerung der Membranfläche von $7,1 \text{ cm}^2$ auf $23,8 \text{ cm}^2$. Bei 80 ml/min Gasstrom erhöht sich der Umsatz von 7,7 % auf 23,1 % bei gleicher Vergrößerung der Fläche. Dies entspricht Umsatzerhöhungen um Faktor 2,4 (bei 20 ml/min Eduktstrom) bzw. 3,0 (bei 80 ml/min Eduktstrom) bei einer Flächenvergrößerung um den Faktor 3,4. Damit ist die Vergrößerung des Umsatzes nicht ganz proportional der Flächenvergrößerung. Daraus lässt sich die Schlussfolgerung ziehen, dass die Membranfläche nicht gleichmäßig ausgenutzt wird, bzw. zu den Rändern hin weniger durchströmt wird. Bei hohen Volumenströmen (80 ml/min) wird die Membran besser ausgenutzt als bei niedrigen. Dennoch kann mit

diesem Ergebnis ausgeschlossen werden, dass eine Vergrößerung der Membranfläche keine Auswirkung hat bzw. dass nur die Mitte durchströmt und katalytisch genutzt wird.

In Tabelle 3-8 sind Messungen an einer zweiten Membran gezeigt, wobei in diesem Fall die zugängliche Fläche etwa verdoppelt wurde. Bei einem Fluss von 20 ml/min verdoppelt sich mit der Fläche der Umsatz von 22,6 % auf 46,5 %. Bei 80 ml/min wächst der Umsatz überproportional, was nicht schlüssig erklärt werden kann. Dennoch kann auch an diesen Messungen gezeigt werden, dass die gesamte Membranfläche zur Katalyse genutzt wird.

Tabelle 3-8: Umsatz in Abhängigkeit von der Membranfläche bei gleichem Volumenstrom ($p(\text{H}_2)/p(\text{Propin}) = 1/1$) (Membran 5 ml 10 Gew% PAA/ 2 mg Pd/ NaBH_4 / SE3010)

Durchmesser [mm]	Fläche [cm ²]	Fluss [ml/min]	Propan [Vol%]	Propen [Vol%]	Propin [Vol%]	Umsatz [%]
40	12,6	20	0,2	20,5	75,9	22,6
		80	0,1	8,2	89,1	9,1
55	23,8	20	0,8	41,7	52,5	46,5
		80	0,4	21,7	73,7	24,8

3.2.3.3 Stabilität der Membran

Die mechanische Stabilität der Membranen kann durch den reinen Augenschein beurteilt werden und ist als befriedigend zu bewerten. Die Membranen müssen im allgemeinen vorsichtig behandelt werden, insbesondere wenn sie aus einer Dispersion mit geringem Polymergehalt hergestellt wurden (unter 10 Gew%) und dadurch eine hohe Porosität besitzen. Grundsätzlich sind sie instabil gegen Belastung durch Dehnung oder starkes Biegen. Gelegentlich waren nach einer Messung Risse zu beobachten. Normalerweise verhielten sie sich während einer Messung aber stabil im gemessenen Durchfluss- und Temperaturbereich (bis 65 °C). Durch längere Lagerung an der Umgebungsluft verspröden die Membranen und werden brüchig. Zudem wellen sie sich aus ihrer glatten Form. Diese Vorgänge sind aber reversibel. So werden die Membran z. B. durch Anhauchen mit Atemluft wieder geschmeidig und können für weitere Messungen verwendet werden.

Von Interesse in der Katalyse sind folgende Fragen: Wann erreicht eine Membran bei den Messungen ihre maximale Aktivität und wie lange behält sie diese unter längerer Belastung oder nach Lagerung? Abbildung 3-21 zeigt, dass der Umsatz zu Beginn der Messungen im Gasphasenreaktor noch ansteigt. Nach ca. 150 min dauernder Durchströmung mit einem Wasserstoff-Propin-Gemisch sind die Umsatz-Messwerte bei der betrachteten Membran konstant. Die Selektivität weicht nur beim ersten Messwert etwas ab. Möglicherweise wird noch nicht reduziertes Palladium durch den durchströmenden Wasserstoff reduziert. Vielfach werden konstante Messwerte auch schon nach 40 min Durchströmung erreicht, was dem zweiten Messwert entspricht (Messintervall 20 min).

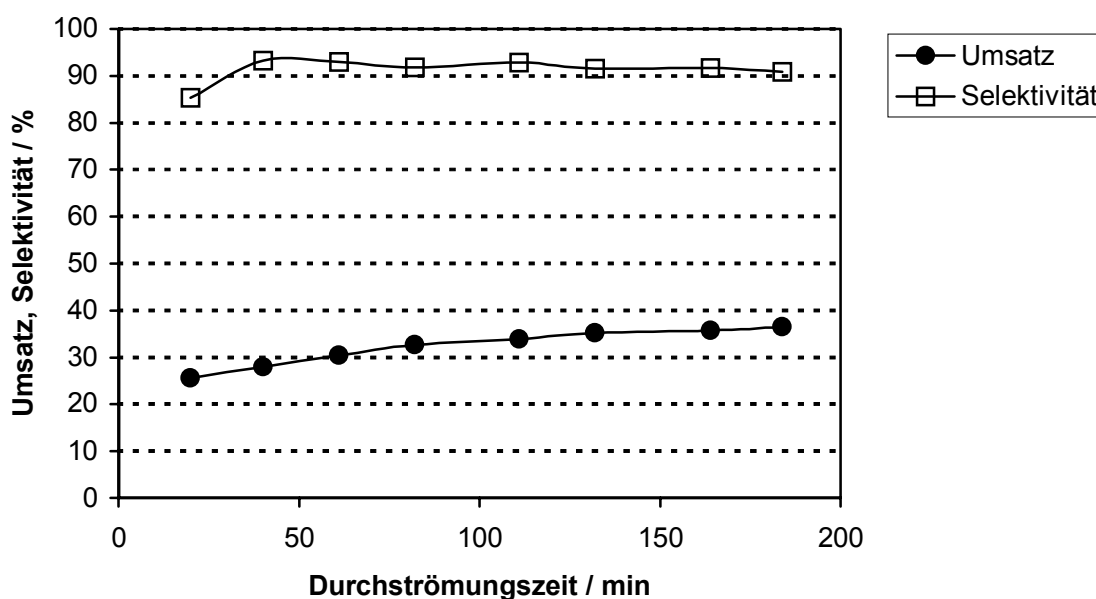


Abbildung 3-21: Umsatz- und Selektivitätswerte zu Beginn einer Messung; kontinuierliche Durchströmung mit $p(\text{H}_2)/p(\text{Propin}) = 1/1$; Fluss = $0,8 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$; Membran: 5 ml 4 Gew% PAA/ 2 mg Pd/ Superhydrid/ SE3010

Die in Abbildung 3-22 gezeigten Messungen geben Aufschluss über die Langzeitaktivität der Membranen. Zwischen dem 20.10.2000 und dem 25.10.2000, also in einem Zeitraum von 6 Tagen befand sich die Membran im Reaktor, wobei während drei Tagen Messungen stattfanden, die den ganzen Tag dauerten (ca. 10 h). In der übrigen Zeit (Nachts,

Wochenende) wurde die Membran mit Stickstoff durchströmt. Trotz intensiver Belastung durch ganztägige Messungen blieben die Aktivität und Selektivität der Membran konstant. Nach dem 25.10.2000 wurde die Membran aus dem Reaktor entnommen und an Luft gelagert. Eine erneute Messung nach 15 Tagen (9.11.2000) zeigt, dass die Aktivitäts- und Selektivitätswerte der Membran weiterhin konstant sind. Ein gleichartiges Verhalten wurde auch an anderen Membranen beobachtet. Die Membranen sind also in ihrem katalytischen Verhalten langzeitstabil und desaktivieren weder während der Messung, noch während einer längeren Lagerung nennenswert.

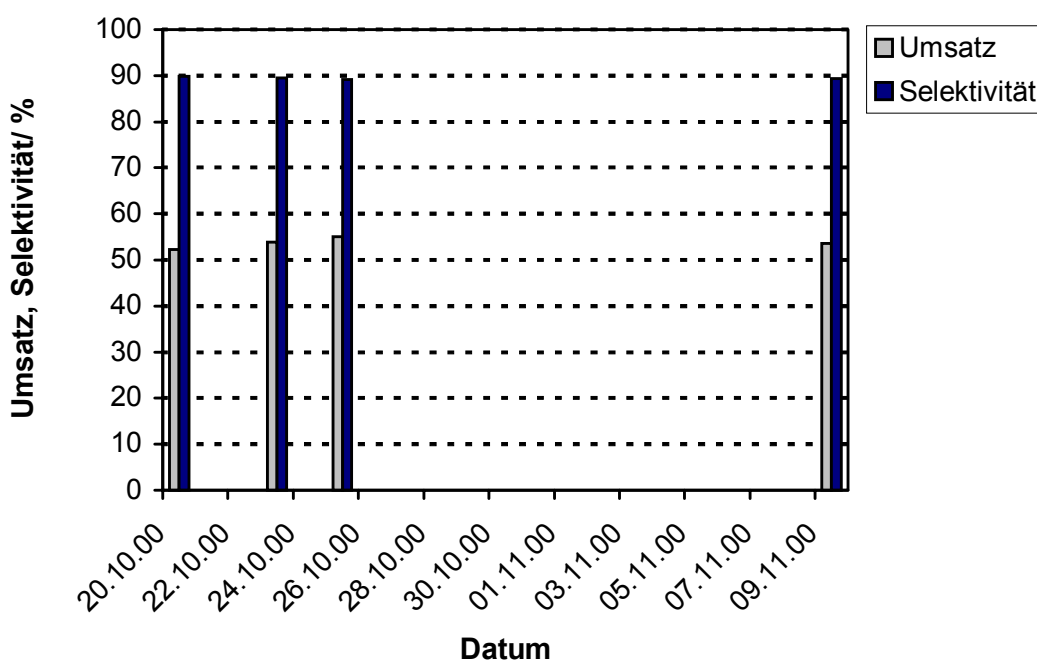


Abbildung 3-22: Umsatz und Selektivitätswerte während einer längeren Messperiode; Membran: 5 ml 10 Gew% PAA/2 mg Pd/ NaBH₄/ SE3010

3.2.3.4 Variation der Porosität

Die Struktur der Reaktivmembran wird bestimmt durch den Anteil an Polyacrylsäurepartikeln (Gew%) in der Ausgangsdispersion, die zu einer Membran vernetzt wird. Auswirkungen des Polymergehaltes auf die Struktur der Membran sind in Abschnitt 3.1.1 (S. 48) gezeigt. Mit zunehmendem Polymeranteil der vernetzten Dispersion wird die Membran naturgemäß dichter, die Porosität geringer und die Poren kleiner.

Mähr untersuchte die Stofftransporteigenschaften der Polyacrylsäure-Partikel-Membranen mit transienten Diffusionsexperimenten mit einem Stickstoff-Helium-Gemisch. Aus solchen Messungen können die Anteile verschiedener Stofftransportmechanismen (Konvektion, Diffusion) in einer Membran bestimmt werden [96]. Abbildung 3-23 zeigt den Anteil der verschiedenen Stofftransportmechanismen in Abhängigkeit des PAA-Gehaltes der Membran [96].

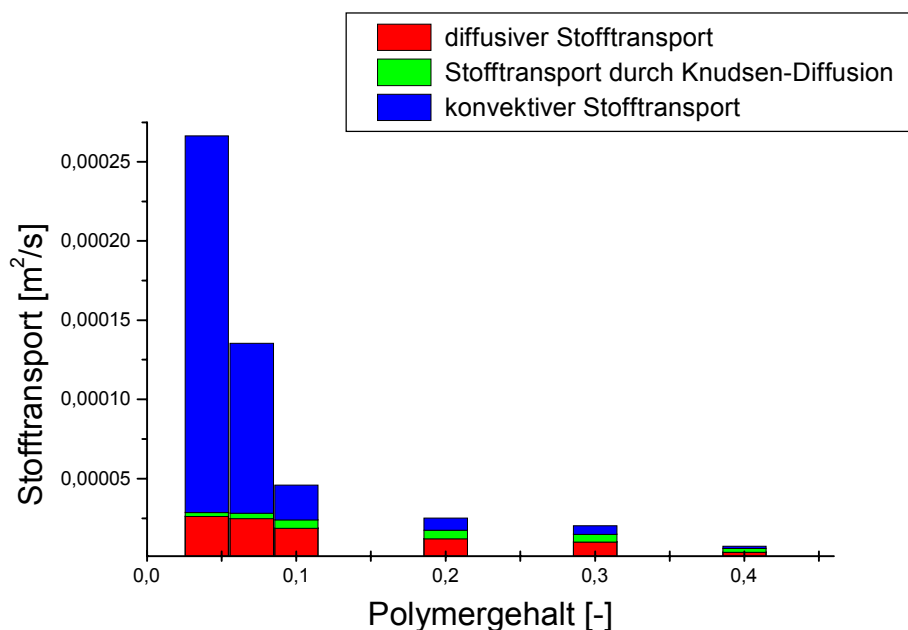


Abbildung 3-23: Anteile der einzelnen Stofftransportmechanismen am Gesamtstofftransport in Abhängigkeit vom Polymergehalt der eingesetzten Dispersion (Teilchendurchmesser 65 nm) – Quelle: Mähr [96]

Laut Mähr sind diese Ergebnisse folgendermaßen zu interpretieren: Bei Membranen, die aus Dispersionen mit geringem Polymergehalt hergestellt werden, dominiert der konvektive Stofftransport. Wird die Membran durch einen höheren Polymergehalt dichter und weniger porös, steigt der relative Anteil der Diffusion am Gesamtstofftransport. Bei noch größeren Polymergehalten spielt der konvektive Stofftransport nur noch eine untergeordnete Rolle. Beim jetzt dominierenden Diffusionstransport steigt auch der Anteil der Knudsendiffusion.

Für das angestrebte Anwendungskonzept der Polyacrylsäure-Membran ist es erforderlich, dass der Stofftransport überwiegend konvektiv stattfindet. Diffusion soll vermieden werden, da durch diese der Abtransport des Zwischenproduktes vom Reaktionsort unkontrolliert und langsam ist und die unerwünschte Folgereaktion begünstigt wird. Diese Zusammenhänge wurden bereits in Abschnitt 1.1.1.3 (S. 6) dargestellt.

Folgende Voraussage kann in Anbetracht der Ergebnisse in Abbildung 3-23 getroffen werden: Die Variation der Porosität der Reaktivmembran sollte die Selektivität einer Folgereaktion beeinflussen! Bei zunehmendem Polymergehalt in der vernetzten PAA-Dispersion wird die Membran weniger porös und der relative Anteil an diffusivem Stofftransport in der Membran sollte zunehmen. Dadurch sollte die Folgereaktion begünstigt werden und die Selektivität für das Zwischenprodukt abnehmen. Durch eine Bestätigung dieses Zusammenhangs würde gleichzeitig der Vorteil des Reaktivmembrankonzepts bewiesen: Die selektive Steuerung einer Folgereaktion durch überwiegend konvektiven Stofftransport durch eine poröse katalytische Membran. Die Selektivität sollte bei dem Konzept der Reaktivmembran im wesentlichen durch die spezifischen Stofftransporteigenschaften der porösen Membran beeinflusst werden.

In diesem Kapitel werden Membranen untersucht, die aus Dispersionen mit 2, 4, 7, 10, 20 und 30 Gew% Polyacrylsäuregehalt hergestellt wurden. Der Palladiumgehalt beträgt jeweils 2 mg pro Membran (Reduktionsmittel: NaBH_4 , Metallstabilisator: SE3010). Zum Vergleich werden zwei kommerzielle Katalysatoren der Firma Degussa verwendet. Zum Einen handelte es sich um einen unporösen, auf SiO_2 geträgerten Palladiumkatalysator, der speziell zur selektiven Hydrierung von C-C Dreifachbindungen entwickelt wurde. Zum Anderen wurde ein poröser Palladium/ Aktivkohlekatalysator eingesetzt. Im folgenden sind die Messergebnisse für die 7 %, die 10 %, die 20 % und die 30 % Membran dargestellt (Tabelle 3-9 bis Tabelle 3-12). Die Messergebnisse für die 4 % Membran sind an anderer Stelle tabelliert (Tabelle 3-17).

Tabelle 3-9: Messwerte an einer aus einer **7 % PAA-Dispersion** hergestellten Membran (5 ml 7 % PAA/ 2 mg Pd/ NaBH₄/ SE3010)

Fluss [ml/(min·cm ²)]	T [°C]	Propan [Vol%]	Propen [Vol%]	Propin [Vol%]	Umsatz [%]	Selektivität [%]
0,8	21,8	0,7	27,4	67,5	31,2	89,6
1,3	22,1	0,6	22,0	73,3	25,2	88,9
1,7	22,2	0,5	18,2	77,5	20,9	88,7
2,1	22,2	0,4	15,7	80,6	17,7	90,4
2,5	22,3	0,4	13,8	82,7	15,6	90,0
2,9	22,3	0,3	12,3	84,7	13,5	92,9
3,4	22,3	0,3	11,0	85,9	12,3	91,3

Tabelle 3-10: Messwerte an einer aus einer **10 Gew% PAA-Dispersion** hergestellten Membran (5 ml 10 Gew% PAA/ 2 mg Pd/ NaBH₄/ SE3010)

Fluss [ml/(min·cm ²)]	T [°C]	Propan [Vol%]	Propen [Vol%]	Propin [Vol%]	Umsatz [%]	Selektivität [%]
0,8	24,8	0,8	32,7	62,7	36,0	92,6
1,3	24,6	0,7	22,4	74,0	24,5	93,1
1,7	25,2	0,6	19,8	77,2	21,2	95,2
2,1	25,8	0,5	17,5	79,7	18,6	95,7
2,5	26,3	0,4	16,1	81,2	17,1	95,6
2,9	26,6	0,4	14,5	82,9	15,4	96,4
3,4	26,9	0,3	13,1	84,2	14,1	95,1

Tabelle 3-11: Messwerte an einer aus einer **20 % PAA-Dispersion** hergestellten Membran (5 ml 20 Gew% PAA/ 2 mg Pd/ NaBH₄/ SE3010)

Fluss [ml/(min·cm ²)]	T [°C]	Propan [Vol%]	Propen [Vol%]	Propin [Vol%]	Umsatz [%]	Selektivität [%]
0,8	24,2	1,6	52,9	39,0	60,2	89,7
1,3	25,0	2,4	48,3	42,3	56,9	86,6
1,7	25,7	2,5	44,2	46,2	52,9	85,4
2,1	26,3	2,0	40,4	50,9	48,0	85,8
2,5	26,7	1,7	36,0	56,4	42,4	86,5
2,9	27,0	1,5	32,7	60,5	38,2	87,4
3,4	27,1	1,1	28,8	65,0	33,7	87,2

Tabelle 3-12: Messwerte an einer aus einer **30 % PAA-Dispersion** hergestellten Membran (5 ml 30 Gew% PAA/ 2 mg Pd/ NaBH₄/ SE3010)

Fluss [ml/(min·cm ²)]	T [°C]	Propan [Vol%]	Propen [Vol%]	Propin [Vol%]	Umsatz [%]	Selektivität [%]
0,8	27,1	2,7	55,5	34,4	64,9	87,4
1,2	29,3	3,3	54,0	35,3	64,0	86,1
1,7	29,7	3,0	50,7	38,8	60,4	85,6
2,1	30,6	1,5	42,2	50,2	48,7	88,4
2,5	29,9	0,8	32,3	61,4	37,3	88,4

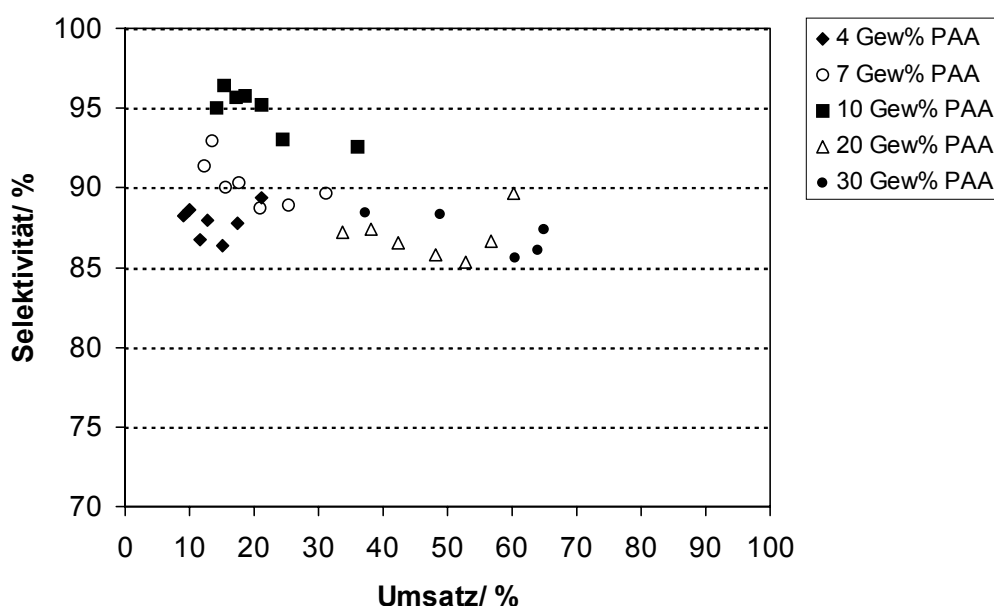


Abbildung 3-24: Selektivität in Abhängigkeit des Umsatzes für Membranen mit verschiedener Porosität. Angegeben: verschiedene Polymergehalte (Gew%) der Ausgangsdispersionen (Membranen: 2 mg Pd/ NaBH₄/ SE3010)

Zum Vergleich sind die Umsatz- und Selektivitätswerte der verschiedenen Membranen (aus Tabelle 3-9 bis Tabelle 3-12 und Tabelle 3-17) in Abbildung 3-24 gemeinsam aufgetragen. Man erkennt, dass der Porosität der Membran sowohl den Umsatz als auch die Selektivität der Folgereaktion deutlich beeinflusst. Zunächst soll der Umsatz betrachtet werden. Mit abnehmender Porosität bzw. zunehmenden Polymergehalt der vernetzten Dispersion steigt der Umsatz an Propin. Eine poröse Membran, die aus einer 4 Gew% PAA-Dispersion hergestellt wurde, liefert Umsätze zwischen 10-20 %, je nach

eingestelltem Durchfluss. Der Umsatz erhöht sich auf 40-65 % bei einer vergleichsweise dichten Membran aus einer 30 Gew% Dispersion. Die verschiedenen Umsatzwerte der einzelnen Membranen werden durch Variation des Eduktflusses bzw. der Verweilzeit erzielt und überlappen sich bei den verschiedenen Membranen. Die Umsatzerhöhung bei steigender Dichte der Membranen kann mit dem abnehmenden Porenradius erklärt werden. Die von Mähr [96] ermittelten Porenradien sind bereits in Tabelle 3-2 (S. 52) aufgeführt. Bei einer 4 % Membran beträgt der mittlere Porenradius 700 nm, bei einer 30 % Membran 130 nm. Durch die großen Poren einer 4 % Membran durchströmt offenbar ein großer Teil der Reaktanden die Membran, ohne Kontakt zum Katalysator zu haben und ohne umgesetzt werden zu können. Eine solch hochporöse Membran besitzt viel „Leervolumen“ ohne Katalysator. Bei Betrachtung der REM-Bilder einer 4 % - Membran (Abbildung 3-2, S. 52) wird dies deutlich. Eine noch porösere und mechanisch sehr instabile 2 % Membran zeigt schließlich fast gar keinen Umsatz mehr (Messwerte nicht gezeigt) – die Edukte haben offenbar kaum noch Kontakt zum Katalysator. Die verschiedenen Dichten der Membran machen sich im Überdruck auf der Anström-Seite der Membran bemerkbar (Abbildung 3-25):

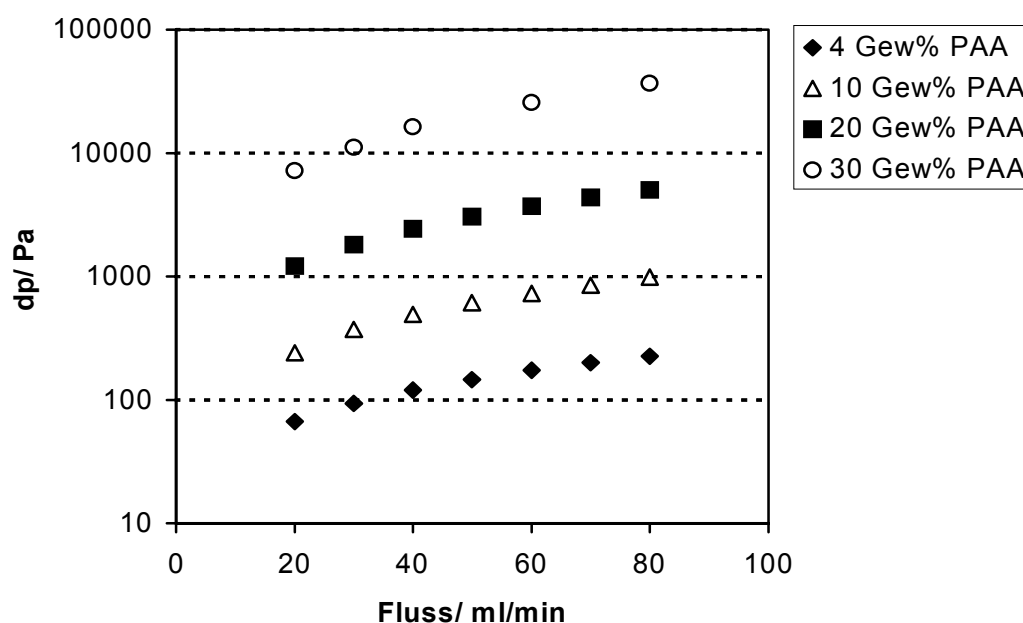


Abbildung 3-25: Druckverlust der Membranen in Abhängigkeit des Polymergehaltes (bezogen auf die PAA Dispersion zur Membranherstellung)

Eine 4 % Membran wird durch das anströmende Gas ohne nennenswerten Widerstand durchströmt. Je dichter die Membran ist, desto höher ist naturgemäß der Druck auf der Anström-Seite. Ausführliche Untersuchungen zu der Permeabilität dieser Membranen sind bei Mähr zu finden [95, 96].

Die Selektivität der betrachteten Membranen ist neben dem Umsatz die zweite und für die Steuerung einer Folgereaktion wichtigere Kenngröße. An den Messwerten in Abbildung 3-24 ist abzulesen, dass die Selektivität ein Maximum von etwa 95 % durchläuft. Dieses Selektivitätsmaximum wird bei einer 10 % Membran erreicht. Dieses Ergebnis überrascht, denn nach Vorhersage der Stofftransportuntersuchungen von Mähr in Abbildung 3-23 ist bei einer 4 % oder 7 % Membran der relative Anteil an konvektivem Stofftransport höher. Bei der 10 % Membran wurde ein Anteil an diffusivem Stofftransport von 50 % gefunden, was die Selektivität der Reaktion im Vergleich zu den vorgenannten Membranen verringern sollte. Außerdem sollte die Selektivität auch ohne Stofftransporteinfluss umso höher sein, je niedriger der Umsatz ist (Abschnitt 1.1.1.3, Abbildung 1-6). Dass die Selektivität bei einer 4 % Membran niedriger ist als bei einer 10 % Membran, ist ein nicht vorhersehbarer Befund. Eine Erklärung dieses Phänomens ist, dass eine sehr poröse Membran sich wie eine konvektiv durchströmte Schüttung verhält, bei der die Reaktanden zum reaktiven Zentrum nur durch Diffusion gelangen können. Dies würde wiederum eine Hemmung des Stofftransports bedeuten, die die Folgereaktion begünstigt, da sich die Propenmoleküle in diesem Fall nur relativ langsam vom Katalysator entfernen. Wird der Polymergehalt auf 20 Gew% bzw. 30 Gew% (PAA in Ausgangsdispersion) erhöht, sinkt die Selektivität wiederum – von 95 % auf bis zu 85 % (Abbildung 3-24). Dies ist verständlich in Anbetracht der Tatsache, dass der Anteil an diffusivem Stofftransport mit höherem Polymergehalt zunimmt, was sich negativ auf die Selektivität auswirkt. Allerdings steigt auch der Umsatz bei diesen dichten Membranen, was sich auch ohne Stofftransporteinflüsse negativ auf die Selektivität auswirkt, da mit zunehmendem Umsatz an Edukt die Konzentration an Zwischenprodukt steigt und die Geschwindigkeit der Folgereaktion zunimmt. Das Absinken der Selektivität aufgrund der Mikrokinetik und das zusätzliche Absinken der Selektivität durch Stofftransporteinflüsse (Zunahme von Diffusion) sind nur durch eine Modellierung der Mikrokinetik der verschiedenen Membranen exakt zu unterscheiden (Diskussion dieses Punktes in Abschnitt 3.3, S. 110). Hinweise auf eine Beeinflussung durch Diffusion existieren aber dennoch. Der geringste Umsatz von 33,7 %, der bei einer 20 % Membran gemessen wird (Tabelle 3-11) entspricht

in etwa dem höchsten Umsatz von 36,0 % bei einer 10 % Membran (Tabelle 3-10). Die zugehörigen Selektivitäten betragen 87,2 % bei der 20 % Membran und 92,6 % bei der 10 % Membran, was einem Unterschied von 5,4 % entspricht. Bei etwa gleichem Umsatz zeigt die 20 % Membran demnach eine deutlich geringere Selektivität als die 10 % Membran. Der statistische Fehler in den Selektivitätswerten wurde zu etwa ± 2.5 % bestimmt (Abschnitt 3.2.3.1). Dieser Unterschied zwischen beiden Membranen liegt außerhalb des Fehlers. Dies ist ein Hinweis, dass die Selektivität in der 20 % Membran durch diffusiven Stofftransport vermindert ist. Eine Hilfe zur Interpretation dieser Ergebnisse gibt die mathematische Modellierung (Abschnitt 3.3.3, S. 120).

Zwischen einer 20 % und einer 30 % Membran bestehen keine signifikanten Unterschiede in den Umsatz-/Selektivitätswerten, außer dass bei letzterer die Umsätze geringfügig höher sind (vgl. Tabelle 3-11 und Tabelle 3-12). Dies kann darin begründet sein, dass mit zunehmendem Polymergehalt der Ausgangsdispersion die Menge an zuzugebendem flüssigen Vernetzer immer mehr gesteigert werden muss. Mit zunehmendem PAA-Gehalt macht sich ein Verdünnungseffekt durch den flüssigen Vernetzer bemerkbar. Die genaue Herleitung ist in Abschnitt 2.1.3.1 (S. 34) aufgezeigt. Dort wurden die effektiven Volumenanteile an PAA-Partikeln in den gefriergetrockneten Membranen berechnet. Abbildung 3-26 zeigt, dass der effektive Volumenanteil des Polymers in der Membran nicht proportional mit dem PAA-Gehalt in der vernetzten Dispersion steigt, was auf die zunehmende Verdünnung mit Vernetzter zurückzuführen ist.

Die Unterschiede der Dichte der Membranen werden umso geringer, je höher der PAA-Gehalt gewählt wird (Abbildung 3-26). Dies ist ein Erklärungsmodell, warum auch in Umsatz und Selektivität die Unterschiede bei diesen Membranen kleiner werden. Auch bei dem von Mähr ermittelten relativen Anteilen der Stofftransportprozesse (Abbildung 3-23), sind die Unterschiede zwischen einer 20 % Membran und einer 30 % Membran geringer als z.B. zwischen einer 4 % und einer 10 % Membran.

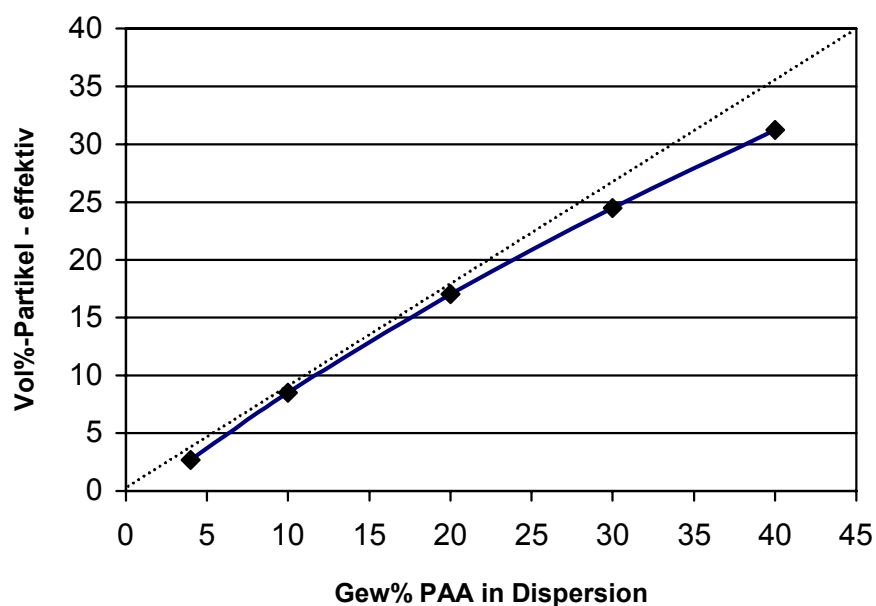


Abbildung 3-26: Zusammenhang zwischen Polymergehalt der eingesetzten Dispersion und effektivem Volumenanteil der Polymerpartikel in der entsprechenden Membran (Feststoff-Volumenanteil)

Im Prinzip ist das getrocknete Polyacrylsäure-Palladium-Gel außer in Membranform auch als Festbettschüttung einsetzbar. Ein solches Experiment kann die Frage beantworten, ob der Einsatz einer Membran von Vorteil ist, oder ob eine Festbettschüttung des gleichen Katalysators ebenso gute Umsatz-Selektivitätswerte liefert. Vergleiche zwischen Membran und kommerziellen Katalysatoren im Festbett sind in Abschnitt 3.2.3.8 (S. 106) gezeigt.

Im Folgenden werden die katalytischen Eigenschaften verschieden dichter PAA/Pd-Fragmente (aus 10, 20, 30 Gew% PAA-Dispersion) in Festbettschüttung betrachtet. Es wird also ein- und derselbe Katalysator in unterschiedlicher Geometrie bzw. Anordnung verglichen: Membran versus Festbettschüttung aus Membranfragmenten. Hierbei ist auch die Frage von Interesse, ob unterschiedlich poröses Membranfragmente auch als Festbettschüttung ein unterschiedliches Umsatz- und Selektivitätsverhalten zeigt, das wie bei den Membranen durch verschiedene Stofftransporteigenschaften bedingt ist. Die Ergebnisse der Festbett-Versuche sind in Tabelle 3-13, Tabelle 3-14, Tabelle 3-15 und Abbildung 3-27 gezeigt.

Tabelle 3-13: **10 % PAA Membran** (Membran 5 ml 10 Gew% PAA/ 2 mg Pd/ NaBH₄/ SE3010); zerkleinert als Festbettschüttung; V = 3 ml, Schütthöhe = 25 mm, Schüttungsdurchmesser = 13 mm

Fluss [ml/min]	Verweilzeit [s]	T [°C]	Propan [Vol%]	Propen [Vol%]	Propin [Vol%]	Umsatz [%]	Selektivität [%]
20	9,0	27,5	1,7	81,3	9,4	90,4	91,7
40	4,5	28,4	2,8	86,0	3,4	96,5	90,9
60	3,0	29,9	2,3	87,0	2,1	97,9	90,7
80	2,3	32,5	2,2	87,5	2,3	97,6	91,5

Tabelle 3-14: **20 % PAA Membran** (Membran 5 ml 20 Gew% PAA/ 2 mg Pd/ NaBH₄/ SE3010) zerkleinert als Festbettschüttung; V = 3 ml, Schütthöhe = 25 mm, Schüttungsdurchmesser = 13 mm

Fluss [ml/min]	Verweilzeit [s]	T [°C]	Propan [Vol%]	Propen [Vol%]	Propin [Vol%]	Umsatz [%]	Selektivität [%]
20	9,0	23,2	1,6	76,4	10,7	89,0	87,6
40	4,5	23,6	2,1	82,9	3,5	96,5	87,7
60	3,0	24,3	2,0	85,0	1,8	98,2	88,4
80	2,3	24,9	2,1	86,3	0,9	99,1	88,8

Tabelle 3-15: **30 % PAA Membran** (Membran 5 ml 30 Gew% PAA/ 2 mg Pd/ NaBH₄/ SE3010) zerkleinert als Festbettschüttung; V = 3 ml, Schütthöhe = 25 mm, Schüttungsdurchmesser = 13 mm

Fluss [ml/min]	Verweilzeit [s]	T [°C]	Propan [Vol%]	Propen [Vol%]	Propin [Vol%]	Umsatz [%]	Selektivität [%]
20	9,0	23,2	1,9	72,5	15,2	84,5	87,6
40	4,5	23,2	2,1	77,1	10,9	88,8	88,5
60	3,0	23,2	2,1	79,3	9,2	90,7	89,3
80	2,3	23,2	2,0	81,0	7,9	91,9	89,8

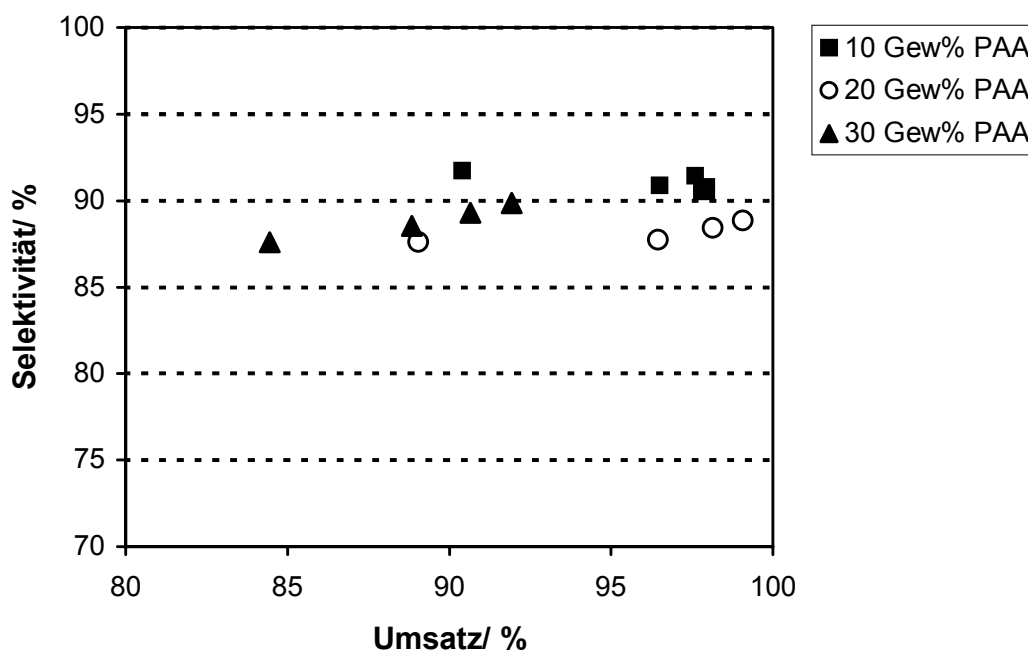


Abbildung 3-27: Selektivität in Abhängigkeit des Umsatzes bei PAA-Pd-Fragmenten unterschiedlicher Porosität (unterschiedliche Gew% PAA in Dispersion) in Festbettschüttung, $V = 3$ ml, Schütthöhe = 25 mm, Schüttungsdurchmesser = 13 mm

Aus Abbildung 3-27 wird deutlich, dass sich mit einer Festbettschüttung des PAA-Pd-Katalysators Umsätze bis über 95 % erzielen lassen, bei gleicher Katalysatormenge wie zuvor in der Membran enthalten war (zerkleinertes Membranmaterial). Dabei liegt die Selektivität noch bei bis zu 90 %. In der Membran werden bestenfalls 96 % erzielt (10 % Membran, Tabelle 3-10). Die Festbettschüttung zeigt demnach sehr viel bessere Umsätze bei etwas verminderter Selektivität. Die höheren Umsätze bei gleichen Flüssen können nur mit einer größeren Verweilzeit der Reaktanden in der Festbettschüttung erklärt werden, die ein Volumen von ca. 3 ml hatte. Bei den Membranen ist das Volumen mit einem starken Fehler behaftet, da die Dicken schwanken. Dicken von 0,5-1mm, bei einer maximalen Fläche von $23,8 \text{ cm}^2$, entsprechen Volumina von 1,2-2,4 ml. Dabei ist nicht ganz gesichert, dass wirklich die gesamte Fläche gleichmäßig genutzt wird (s. Abschnitt 3.2.3.2, S. 81).

In der Festbettschüttung sammelt sich jedoch das Nebenprodukt Grünöl schnell an und der Katalysator wird feucht und verklebt. Dies passiert bei der Membran nicht, wo die Nebenprodukte mit dem konvektiven Gasstrom abtransportiert werden. Dennoch findet

keine schnelle Desaktivierung statt und die Umsatz-/Selektivitätswerte der Festbettschüttung bleiben im betrachteten Zeitraum von 1-2 h konstant.

Werden Katalysatorfragmente aus einer 10 Gew% oder 20 Gew% PAA-Dispersion miteinander verglichen (Abbildung 3-27), so sind die Umsätze in etwa gleich und die Selektivität bei den dichteren Fragmenten (aus 20 Gew% PAA) ist leicht vermindert. Bei einer Schüttung von noch dichteren PAA/Pd-Fragmenten (aus 30 Gew% PAA-Dispersion) ist der Umsatz geringer. Dieses Verhalten unterscheidet sich von den Membranen, deren Umsatz mit höherem PAA-Gehalt stieg oder zumindest gleich blieb (vgl. Abbildung 3-27 mit Abbildung 3-24). Erklärt werden kann dies damit, dass die Reaktanden an den dichten Partikeln (aus 30 Gew% PAA-Dispersion) in der Festbettschüttung vorbei strömen, während sie im Falle der dichten Membran durch deren enge Poren gezwungen werden. Eine weitere Erklärung ist die Blockierung der relativ kleinen Poren durch flüssiges Nebenprodukt (Grünöl).

3.2.3.5 Variation des Palladiumgehaltes

Der Umsatz des Eduktes sollte mit steigender Menge an Palladium-Katalysator in der Membran steigen. Die gewählte Standardmenge an Palladium ist 2 mg, womit sich Umsätze bis 36 % bei Raumtemperatur und äquimolarem Partialdruckverhältnis Propin/Wasserstoff erzielen lassen (Tabelle 3-16 oben). Die Metallmenge wird schrittweise auf 3,5 bzw. 5 mg erhöht, um höhere Umsätze zu erzielen.

Außerdem soll in Erfahrung gebracht werden, welche Selektivitäten bei höheren Umsätzen zu erzielen sind. Nachfolgend sind die Messwerte für drei Membranen mit 10 % PAA und verschiedenen Palladiumgehalten tabellarisch und grafisch dargestellt (Tabelle 3-16 und Abbildung 3-28):

Tabelle 3-16: Messwerte von Membranen mit unterschiedlichem Palladiumgehalt (Membran: 5 ml 10 Gew% PAA/ NaBH₄/ SE3010)

Fluss [ml/(min·cm ²)]	m _{Pd} [mg]	T [°C]	Propan [Vol%]	Propen [Vol%]	Propin [Vol%]	Umsatz [%]	Selektivität [%]
0,8	2,0	24,8	0,8	32,7	62,7	36,0	92,6
1,7	2,0	25,2	0,6	19,8	77,2	21,2	95,2
2,5	2,0	26,3	0,4	16,1	81,2	17,1	95,6
3,4	2,0	26,9	0,3	13,1	84,2	14,1	95,1
0,8	3,5	22,9	2,7	57,2	30,7	68,7	84,9
1,7	3,5	24,8	5,7	74,1	11,4	88,4	85,6
2,5	3,5	26,3	6,2	74,0	12,7	87,0	86,7
3,4	3,5	28,7	6,0	72,8	15,1	84,6	87,8
0,8	5,0	26,9	4,0	75,1	13,1	86,6	88,5
1,7	5,0	32,8	7,1	77,3	8,4	91,5	86,3

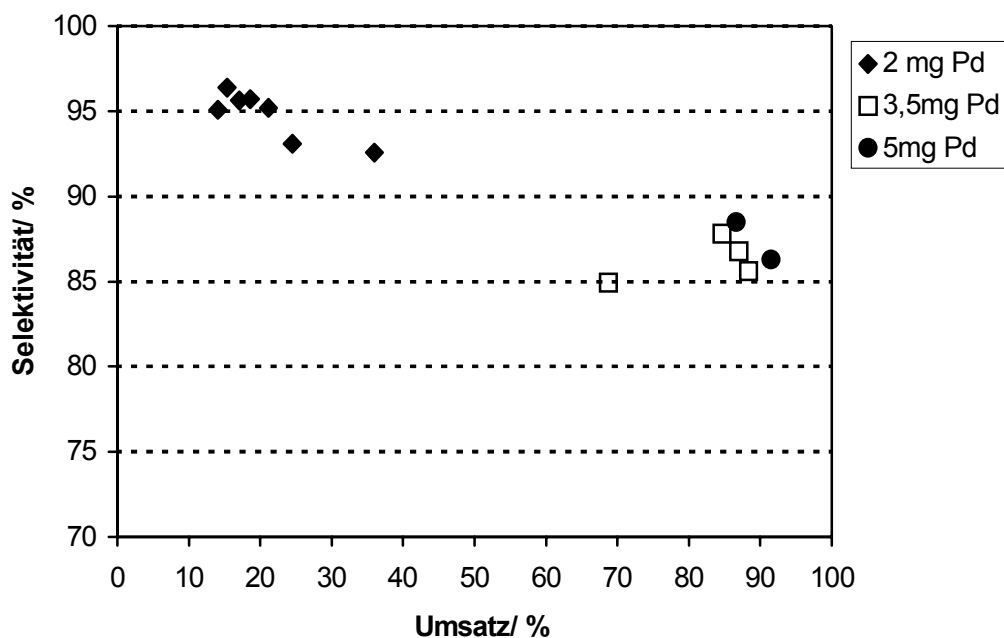


Abbildung 3-28: Selektivität in Abhängigkeit des Umsatzes für Membranen mit verschiedenem Palladiumgehalt (Membranen: 5 ml 10 Gew% PAA/ NaBH₄/ SE3010)

Die Einlagerung höherer Palladiummengen (3,5 oder 5 mg) in die Membran führt zu erhöhten Umsätzen bis zu 90 %. Höhere Umsätze sind auch mit noch höheren Mengen an eingelagertem Palladium nicht zu erreichen. Dies ist damit zu begründen, dass Wasserstoff für die Folgereaktion zu Propan verbraucht wird und nicht mehr für die vollständige Hydrierung von Propin zur Verfügung steht (bei äquimolarem Einsatzverhältnis Wasserstoff/ Propin). Die Selektivität der Reaktion fällt für die 10 % PAA-Membran bei hohen Umsätzen auf 85-88 %, wie in Abbildung 3-28 zu erkennen ist. Der Abfall der Selektivität ist erwartungsgemäß, da mit hohen Umsätzen an Propin die Konzentration an Propen steigt und dadurch die Folgereaktion zum Propan begünstigt wird. Bei den Messungen von Membranen mit höherem Palladiumgehalt als 2 mg sind nur wenige Messpunkte auswertbar und Messwerte bei mittleren Umsätzen (40-70 %) fehlen. Das ist darin begründet, dass bei höheren Wasserstoff/ Propin-Flüssen der Reaktor zündet und die Temperatur rasch auf hohe Werte bis 70 °C ansteigt. Es müssen jedoch Messwerte bei vergleichbarer, nur um wenige Grad abweichender Temperatur (25-30 °C) verglichen werden, um die Temperaturbeeinflussung der Reaktion zu vermeiden. Die Standardreaktionsenthalpie der Hydrierung von Propin zu Propan beträgt $\Delta_R H = -165 \text{ kJmol}^{-1}$, diejenige der Hydrierung von Propen beträgt $\Delta_R H = -136 \text{ kJmol}^{-1}$ [106]. Beide Reaktionen sind damit stark exotherm. Der vergleichsweise hohe Umsatz bei höheren Katalysatorgehalten treibt die Temperatur in der Membran in die Höhe. Ziegler beobachtete solche thermische Instabilität an Polymer/Palladium-Membranen bei der Hydrierung von Ethen [6]. Die schnelle Temperaturerhöhung kann im hier verwendeten Reaktor durch Kühlung der Messzelle mit Wasser nicht in akzeptabler Zeit ausgeglichen werden, da der Wärmetransport durch die massive Stahlzelle zu langsam ist.

3.2.3.6 Variation des Reduktionsmittels

Die Art des Reduktionsmittels zur Palladiumpartikelherstellung beeinflusst Größe und katalytische Aktivität der erhaltenen Partikel, wie anhand von elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abschnitt 3.1.2) und katalytischen Vorversuchen (Abschnitt 3.2.2) gezeigt wird. Bei den hier gezeigten Messungen wurden die beiden reaktiven Hydride Natriumborhydrid und Superhydrid zur Membranpräparation verwendet. In Abschnitt 3.1.2.2 (S. 59) wurde gezeigt, dass Palladiumpartikel aus der Superhydrid-Reduktion kleiner sind, als mit Natriumborhydrid reduzierte. Bei der Cyclohexenhydrierung zeigen Membranen, die mit Superhydrid hergestellt wurden eine höhere Aktivität als solche, wo das Palladium mit Natriumborhydrid reduziert wurde (Abschnitt 3.2.2). Ein ähnliches Ergebnis ist auch bei der Selektivhydrierung von Propin zu erwarten. Zudem soll geklärt werden, ob die Selektivität durch die Art des Reduktionsmittels beeinflusst wird. Die Messwerte für die zu vergleichenden Membranen sind in Tabelle 3-17 und Tabelle 3-18 tabelliert und die erhaltenen Umsätze und Selektivitäten in Abbildung 3-29 graphisch dargestellt

Tabelle 3-17: Messwerte an einer mit NaBH_4 hergestellten Membran (5 ml 4 Gew% PAA/ 2 mg Pd/ NaBH_4 / SE3010)

Fluss [ml/(min·cm ²)]	T [°C]	Propan [Vol%]	Propen [Vol%]	Propin [Vol%]	Umsatz [%]	Selektivität [%]
0,8	24,5	0,2	18,6	77,2	21,2	89,3
1,3	24,9	0,2	15,1	80,8	17,5	87,8
1,7	25,2	0,1	12,7	83,3	15,0	86,4
2,1	25,7	0,1	11,1	85,4	12,8	88,0
2,5	25,8	0,1	9,8	86,7	11,5	86,7
2,9	26,0	0,1	8,7	88,2	10,0	88,6
3,4	26,2	0,1	7,9	89,1	9,1	88,2

Tabelle 3-18: Messwerte an einer mit Superhydrid hergestellten Membran (5 ml 4 Gew% PAA/ 2 mg Pd/ Superhydrid/ SE3010)

Fluss [ml/(min·cm ²)]	T [°C]	Propan [Vol%]	Propen [Vol%]	Propin [Vol%]	Umsatz [%]	Selektivität [%]
0,8	24,8	0,9	34,0	60,9	37,8	91,6
1,3	25,7	0,8	28,1	66,4	32,2	88,9
1,7	26,5	0,7	24,2	71,2	27,4	90,2
2,1	27,0	0,6	21,4	74,9	23,5	92,9
2,5	27,5	0,5	19,1	77,1	21,4	91,0
2,9	28,0	0,4	17,2	79,1	19,3	91,1
3,4	28,5	0,4	15,8	80,7	17,6	91,5

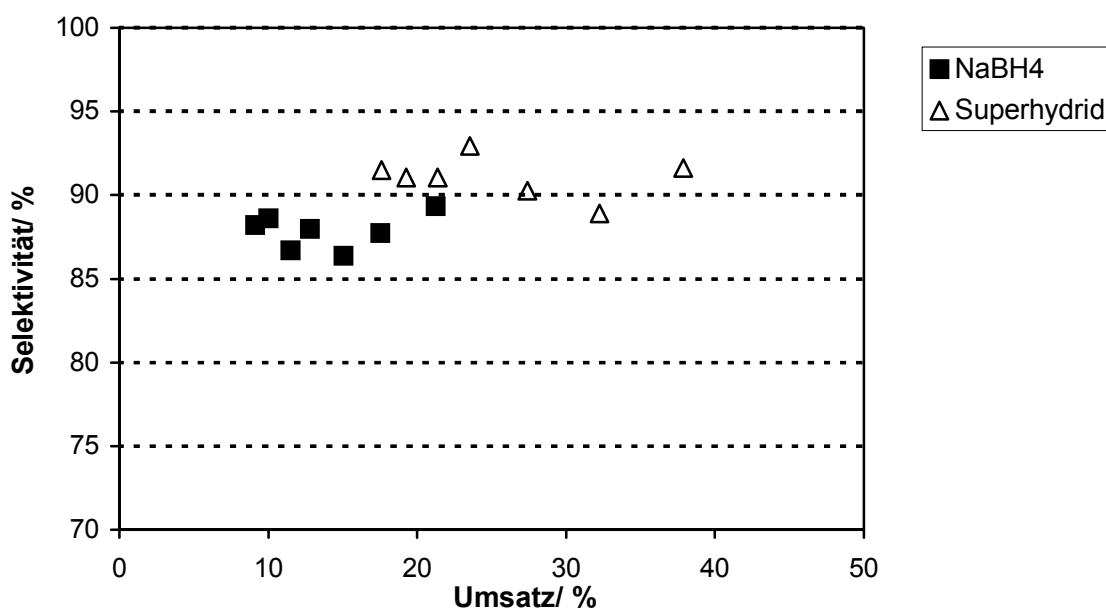


Abbildung 3-29: Selektivität in Abhängigkeit des Umsatzes für mit verschiedenen Reduktionsmitteln hergestellten Membranen (Membranen: 5 ml 4 Gew% PAA/ 2 mg Pd/ SE3010)

Die Messungen bestätigen das schon bei der Cyclohexen-Hydrierung gewonnene Ergebnis (Abschnitt 3.2.2, S. 74). Die Verwendung des Reduktionsmittels Superhydrid (LiEt_3BH) führt durch die Entstehung kleinerer Palladiumpartikel zu reaktiveren Membranen. Mit Natriumborhydrid hergestellte Membranen erbringen im betrachteten Durchfluss/Verweilzeitbereich Umsätze von 9-21 %. Mit Superhydrid lässt sich dieser Wert auf 20-40 % steigern (Abbildung 3-29). Die Selektivität ändert sich hingegen nicht. Während die Werte der NaBH_4 -Membran zwischen 86-89 % liegen, erhält man bei der Verwendung von Superhydrid Selektivitätswerte um 90 % (Abbildung 3-29). Diese Abweichung liegt im Bereich des Fehlers. Die schnellere Reduktion, die mit einer Verkleinerung der Partikelgröße einhergeht, erhöht durch eine höhere katalytisch aktive Oberfläche offenbar nur die Aktivität der Membran, während die Selektivität unbeeinflusst bleibt.

3.2.3.7 Variation des Blockcopolymers

Eine zentrale Bedeutung bei der Metallpartikelsynthese hat das zur Stabilisierung des Metalls verwendete Blockcopolymer. Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass die absoluten und relativen Blocklängen des amphiphilen Copolymers einen Einfluss auf die Größe und die katalytischen Eigenschaften der erhaltenen Metallpartikel haben [53, 59, 102]. In dieser Arbeit werden Polystyrol-Polyethylenoxid Blockcopolymere verwendet, die sich in der Blocklänge des Polystyrolblocks unterscheiden. Eine Übersicht gibt Tabelle 3-19.

Tabelle 3-19: Daten der eingesetzten Blockcopolymere

Bezeichnung	M_{Formel} [g/mol]	M_{GPC} [g/mol]	M_w/M_n	PS Monomereinheiten	PEO Monomereinheiten
SE3010	4000	4800	1,66	30	25
SE1010	2000	2400	1,21	10	25

Das Blockcopolymer SE3010 ist identisch mit dem, das bei der Fällungspolymerisation von Acrylsäure verwendet wird und die entstehenden PAA-Partikel stabilisiert. Die Bezeichnung der Blockcopolymeren erfolgt, indem nach den Buchstaben SE für PolyStyrol-Block-PolyEthylenoxid mit einer vierstelligen Zahl die ungefähren Molmassen des PEO- und des PS-Blocks angegeben werden. Die ersten beiden Ziffern der Blockcopolymer-Bezeichnung ergeben, multipliziert mit 100, die Molmasse des Polystyrol-Blocks. Die letzten beiden Ziffern ergeben mit 100 multipliziert die Molmasse des Polyethylenoxid-Blocks. Die charakteristischen Werte für die beiden Blockcopolymeren wurden von Rother [107] untersucht und sind in Tabelle 3-19 dargestellt.

Bei PS-PEO-Blockcopolymeren ragt der hydrophobe Polystyrolblock in die organische Phase aus Trimethylbenzol. Bei SE3010 beträgt die Blocklänge des Polystyrol (3000 g/mol, 30 Monomereinheiten) ca. 7,5 nm bei maximal gestreckter Konformation [92]. Diese Konformation ist jedoch energetisch ungünstig, so dass die effektive Blocklänge kleiner ist. Bei SE1010 ist die das Palladiumpartikel schützende Hülle im Vergleich mit SE3010 durch den kürzeren Polystyrolblock dünner.

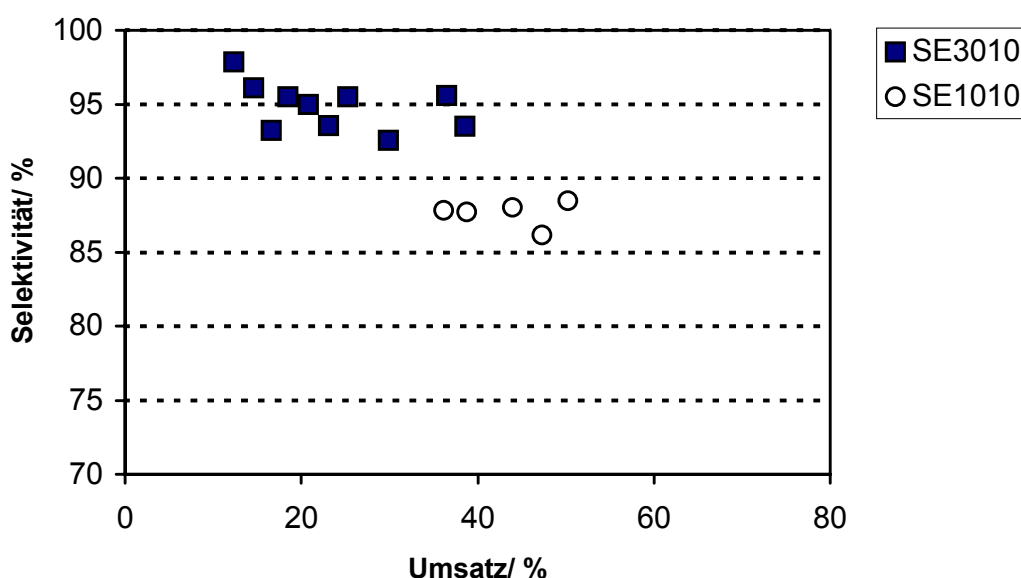
Gezeigt sind die Messergebnisse zweier Membranen, die sich im Blockcopolymer unterscheiden (Tabelle 3-20, Tabelle 3-21 und Abbildung 3-30). Die Palladiumpartikel wurden jeweils in der PAA-Dispersion unter Zusatz von SE3010 oder SE1010 hergestellt.

Tabelle 3-20: Messwerte (Auswahl) an Membran mit Palladiumstabilisator **SE3010**
(Membran 5 ml 10 Gew% PAA/ 2 mg Pd/ NaBH₄/ SE3010)

Fluss [ml/(min·cm ²)]	T [°C]	Propan [%]	Propen [%]	Propin [%]	Umsatz [%]	Selektivität [%]
0,8	26,9	0,6	34,2	62,3	36,5	95,6
1,3	26,5	0,5	27,1	68,7	29,9	92,6
1,7	26,1	0,6	21,2	75,4	23,1	93,6
2,1	26,6	0,5	19,4	77,6	20,8	95,0
2,5	27,1	0,5	17,3	79,9	18,5	95,5

Tabelle 3-21: Messwerte an Membran mit Palladiumstabilisator **SE1010** (Membran 5 ml 10 Gew% PAA/ 2 mg Pd/ NaBH₄/ SE1010)

Fluss [ml/(min·cm ²)]	T [°C]	Propan [%]	Propen [%]	Propin [%]	Umsatz [%]	Selektivität [%]
0,8	25,5	2,0	43,6	48,8	50,2	88,5
1,3	26,6	2,6	39,9	51,7	47,3	86,2
1,7	28,5	2,6	37,9	54,9	44,0	88,0
2,1	29,1	2,0	33,3	60,0	38,8	87,7
2,5	30,0	2,1	31,1	62,6	36,1	87,8

Abbildung 3-30: Selektivität in Abhängigkeit des Umsatzes bei Palladiumstabilisierung mit verschiedenen Blockcopolymeren (Membranen: 5 ml 4 Gew% PAA/ 2 mg Pd/NaBH₄)

Sowohl im Umsatz als auch in der Selektivität unterscheiden sich die beiden betrachteten Membranen deutlich. Der Einsatz des Blockcopolymeres SE1010 zur Metallpartikelstabilisierung führt zu reaktiveren Membranen, aber die Reaktion ist weniger selektiv für das Zwischenprodukt Propen. Vergleicht man gleiche Werte des Flusses, so wird deutlich, dass die Umsätze bei Verwendung von SE1010 grundsätzlich um 15-21 % höher sind (Tabelle 3-20 und Tabelle 3-21). Ein Erklärungsansatz für diese Beobachtung ist die Ausbildung einer dünneren Schutzhülle um die Metallpartikel durch eine verkürzte

PS-Blocklänge des stabilisierenden Copolymers. Durch eine dünnere Stabilisierungshülle aus Polystyrol ist die Metalloberfläche für das Substrat Propin leichter zugänglich. Jedoch ist unbekannt, durch wieviele Blockcopolymermoleküle die Metalloberfläche jeweils belegt wird. Im Prinzip könnte eine unterschiedliche katalytische Aktivität durch eine unterschiedlich dichte Belegung der Metalloberfläche mit Blockcopolymermolekülen bedingt sein. Die Anzahl der Moleküle, die eine Blockcopolymermizelle bilden hängt von den Blocklängen des Copolymers ab [51]. Jedoch können weder bei SE3010 noch bei SE1010 in Trimethylbenzol Mizellen nachgewiesen werden, so dass weitere Aussagen über die Belegung der Metalloberfläche mit Blockcopolymer nicht möglich sind.

Die Selektivität bei den mit SE1010 stabilisierten Partikeln in der Membran liegt bei etwa 88 %, während sie bei den mit SE3010 stabilisierten Partikeln im Mittel bei 95% liegt (Abbildung 3-30). Ein Absinken der Selektivität bei hohen Umsätzen ist grundsätzlich normal. Jedoch ist der Umsatz bei der mit SE1010 hergestellten Membran noch nicht so hoch, als dass durch die Umsatzerhöhung die Selektivität um 7 % absinken sollte.

Eine dünnere Schutzhülle und damit eine leichter zugängliche Metalloberfläche kann formal auch als Vergrößerung der aktiven Metalloberfläche betrachtet werden. Damit wäre der Einsatz von SE1010 äquivalent einer Erhöhung der Palladiummenge (vgl. Abschnitt 3.2.3.5, S. 96). Jedoch ist der schnelle Abfall der Selektivität bei mittleren Umsätzen (35-50 %, Tabelle 3-21) signifikant.

Zudem werden bei der Wahl von Superhydrid als Reduktionsmittel kleinere Palladiumpartikel im Vergleich zu NaBH_4 erhalten (s. Abschnitt 3.1.2.2, S. 59 und Abschnitt 3.2.3.6, S. 99), was ebenso einer Erhöhung der Metalloberfläche entspricht. Jedoch bleibt in diesem Fall die Selektivität konstant. Bei der tatsächlichen Erhöhung der Palladiummenge (Abschnitt 3.2.3.5, S. 96) fällt die Selektivität erst bei sehr hohen Umsätzen (70-90 %) auf 85 % ab. Aus diesen Gründen ist die Schlussfolgerung naheliegend, dass eine Verkürzung der Blocklänge des Stabilisators nicht nur der Erhöhung der aktiven Oberfläche äquivalent ist, sondern dass prinzipiell die Selektivität durch Modifikation der Oberfläche verringert wird. Eine genauere Antwort auf diese Frage kann die kinetische Modellierung der Membran liefern (Abschnitt 3.3.3, S. 120).

Bei den mit SE3010 hergestellten Membranen ist während der Messungen eine Temperaturerhöhung zu beobachten. Diese tritt mit Erhöhung des Eduktflusses sprunghaft auf, was in Abbildung 3-31 dargestellt ist. Zum Vergleich sind in der Abbildung die Messwerte einer Membran aufgetragen, deren Palladiumpartikel mit SE3010 stabilisiert

sind. Beide Membranen enthalten die gleiche Menge von 2 mg Palladium und sind aus einer 10 Gew% PAA-Dispersion hergestellt, so dass sie gleiche Stofftransporteigenschaften haben sollten. Dementsprechend zeigen beide Membranen den gleichen Druckverlust, der mit steigendem Zufluss der Reaktanden ansteigt. Bemerkenswert ist, dass bei der SE1010-Membran eine sprunghafte Temperaturerhöhung auftritt, wenn der Fluss des Propin-Wasserstoff-Gemisches auf über 2 ml/(min·cm²) erhöht wird. Dieser Effekt ist reproduzierbar. Temperaturerhöhungen diesen Ausmaßes werden auch bei Membranen mit höherem Palladiumgehalt beobachtet (Abschnitt 3.2.3.5). Durch frei werdende, nicht schnell genug abgeführte Reaktionswärme kommt es zu einem starken Anstieg der Temperatur, womit ein Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit verbunden ist, die wiederum mehr Wärme pro Zeit freisetzt. Dies führt zu dem beobachteten Temperaturanstieg. Ein solches Verhalten tritt gelegentlich auch bei anderen Membranen auf, ist aber nur in diesem Fall so genau reproduzierbar.

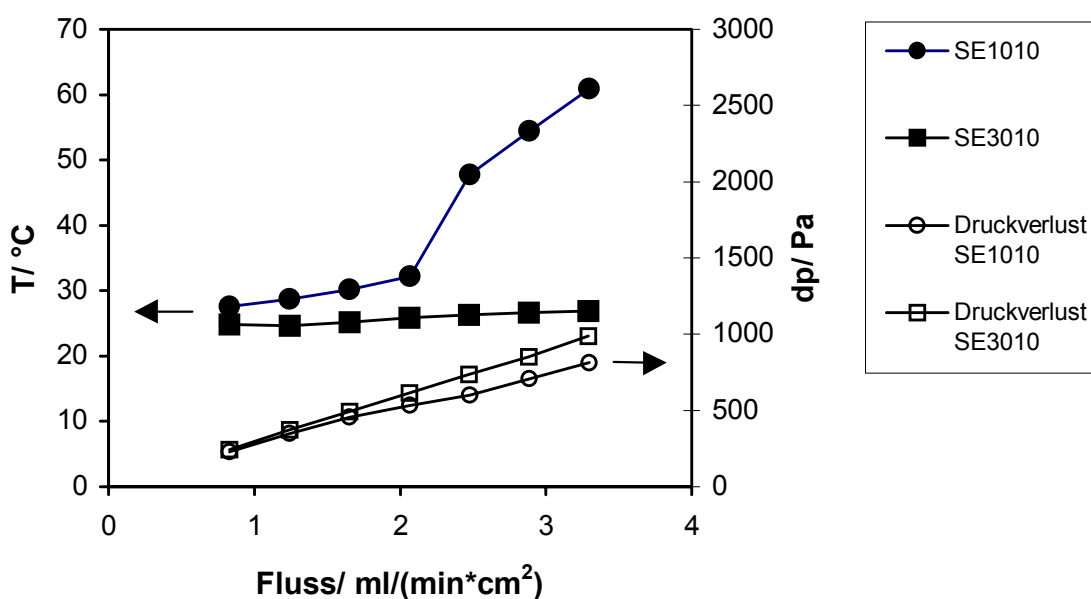


Abbildung 3-31: Temperaturverläufe und Druckverläufe bei Membranen aus 5 ml 10 Gew% PAA/ 2 mg Pd/NaBH₄, Metallstabilisator SE3010 oder SE1010

3.2.3.8 Vergleich von Reaktivmembran und Festbett-Katalysatoren

Um die Vorteile des Reaktivmembrankonzeptes zu zeigen, soll die hergestellte Membran mit kommerziell erhältlichen Katalysatoren, die für die betrachtete Reaktion geeignet sind, verglichen werden. Solche Katalysatoren sind als Pellets erhältlich und werden als Festbettschüttung eingesetzt. Ein Vergleichskatalysator ist Palladium, das auf unporösem (gesinterten) SiO_2 aufgebracht ist. Dieser Katalysator der Firma Degussa wurde speziell für die selektive Hydrierung von C-C Dreifachbindungen entwickelt. Er ist unporös, um die Oberfläche und damit die Aktivität gering zu halten und Stofftransport durch Diffusion auszuschließen, was hohe Selektivitäten ermöglicht. Der zweite Vergleichskatalysator ist Palladium auf Aktivkohle. Ein solcher Katalysator wird nicht für selektive Hydrierungen eingesetzt, da er in seiner Charakteristik das Gegenteil des zuvor beschriebenen Katalysators darstellt: hochporös und mit starker Beeinflussung durch Stofftransport, was sich ungünstig auf die Selektivität auswirkt. Die Messungen mit dem Aktivkohle-Katalysator sollen lediglich zu Veranschaulichung des ungünstigen Falles einer starken Stofftransportbeeinflussung dienen. Die Messwerte für die Reaktivmembran (aus 10 Gew% PAA-Dispersion) sind bereits in Tabelle 3-10 gezeigt. Diese Membran dient als Vergleich, weil sie die höchste Selektivität aller hergestellten Reaktivmembranen zeigt und damit als Referenz geeignet ist. Nachfolgend sind die Messwerte der kommerziellen Katalysatoren tabelliert (Tabelle 3-22 und Tabelle 3-23). Es wurde jeweils eine Menge an Katalysatorpellets eingesetzt, die das Volumen des Festbettreaktors (ca 3 ml, Schütthöhe = 25 mm, Querschnitt = 13 mm) voll ausfüllte. Daher ergeben sich in beiden Fällen höhere Mengen an eingesetztem Palladium als in der verglichenen Membran. Beide Katalysatoren wurden zusätzlich zerkleinert, um eine brauchbare Schüttung zu erhalten. Angegeben als Stellgröße ist der Fluss in ml/min des Wasserstoff/ Propin-Gemisches (1/1) durch die Schüttung.

Tabelle 3-22 Messwerte für Pd/SiO₂ (effektiv 12 mg Pd); V = 3 ml, Schütthöhe = 25 mm, Querschnitt = 13 mm

Fluss [ml/min]	Verweilzeit [s]	T [°C]	Propan [Vol%]	Propen [Vol%]	Propin [Vol%]	Umsatz [%]	Selektivität [%]
20	9,0	23,1	1,0	25,7	71,6	27,0	97,1
40	4,5	23,4	0,8	17,7	78,9	19,5	92,4
60	3,0	23,6	0,7	13,6	83,9	14,4	96,6
80	2,3	23,7	0,5	10,8	86,7	11,5	95,9

Tabelle 3-23: Messwerte für Pd/Aktivkohle (effektiv 8 mg Pd); V = 3 ml, Schütthöhe = 25 mm, Querschnitt = 13 mm

Fluss [ml/min]	Verweilzeit [s]	T [°C]	Propan [Vol%]	Propen [Vol%]	Propin [Vol%]	Umsatz [%]	Selektivität [%]
20	9,0	21,9	7,0	6,8	86,2	13,8	49,4
20	9,0	19,8	4,4	4,8	90,6	9,4	51,0

In Abbildung 3-32 sind die Umsatz/ Selektivitätswerte der Katalysatoren im Vergleich mit der Membran aufgetragen. Die schlechteste Selektivität von nur etwa 50 % liefert Pd auf Aktivkohle. Es sind zwei Werte aus zwei frischen Katalysatorchargen aufgetragen. Mit diesem Katalysator ist jeweils nur eine Messung möglich, da er schnell durch Nebenprodukt (Grünöl) desaktiviert wird. Schon bei der ersten Messung, ca. 20 min nach Einstellen des Gasstroms, ist der Umsatz mit 10 % sehr gering und bei der zweiten Messung nach 40 min zeigt er kaum noch Umsatz (2 %). Der Katalysator wird sichtbar durch Grünöl vergiftet, wodurch die Poren verstopfen und die Oberfläche drastisch reduziert wird. Dadurch fällt der Umsatz fast auf Null und die Selektivität steigt durch die Verminderung des Umsatzes und Verringerung des Stofftransports durch Porendiffusion.

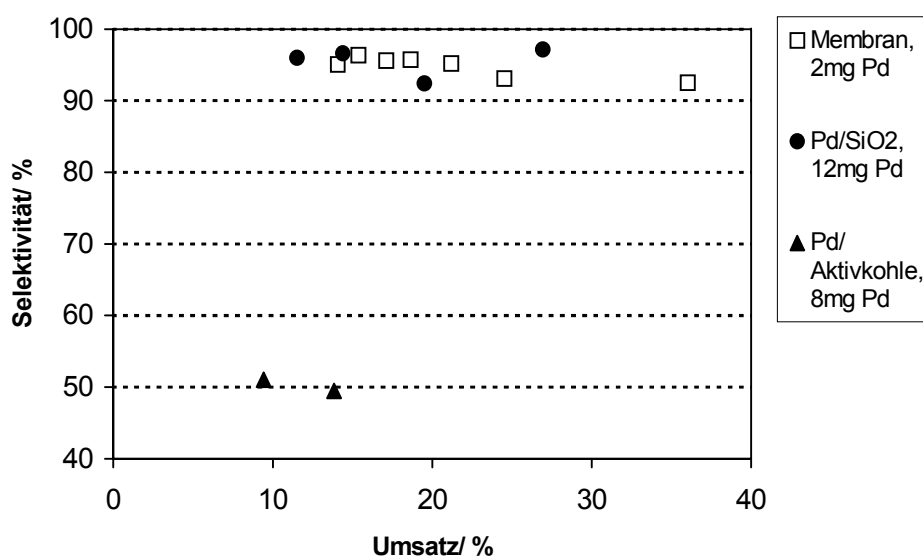


Abbildung 3-32: Vergleich einer Membran (5 ml 10 Gew% PAA/ 2 mg Pd/ NaBH₄/ SE3010) mit kommerziellen Katalysatoren (in Festbettschüttung, V = 3 ml, Schütthöhe = 25 mm, Querschnitt = 13 mm)

Ein anderes Bild erhält man bei Palladium auf SiO₂. Hier werden sehr hohe Selektivitäten um 92-95 % bei Umsätzen bis zu 30 % erreicht (Abbildung 3-32). Das wichtigste Resultat ergibt sich aus dem Vergleich mit der Reaktivmembran. Die ausgewählte Membran zeigt Werte gleicher Größenordnung. Die Selektivität liegt ebenfalls bei 92-95 %, der Umsatz beträgt beim kleinsten eingestellten Durchfluss 36 % (Abbildung 3-32). Dabei wurde in der Membran mit 2 mg Palladium nur 1/6 der Katalysatormenge eingesetzt, wie in dem Vergleichskatalysator Pd/ SiO₂ (12 mg). Dies zeigt, dass das in der Membran enthaltene Palladium in Form von kleinen Nanopartikeln (hohe Oberfläche) sehr effektiv genutzt wird. Werden 5 mg Palladium in die Membran eingebracht, was immer noch nur die Hälfte des eingesetzten Palladium auf SiO₂ ist, so läßt sich bereits ein Umsatz an der Maximalgrenze von 90 % erzielen, wobei die Selektivität auf 85-88 % verringert ist (siehe Abschnitt 3.2.3.5, S. 96). Mit der Reaktivmembran sind demnach im Vergleich mit dem kommerziell optimierten Katalysator gleich hohe Selektivitäten bei effektiverer Katalysatornutzung erzielbar.

In der Membran ist ein hauptsächlich konvektiver Stofftransport einstellbar, der hohe Selektivitäten ermöglicht. Dass ein diffusiver Stofftransport durch poröse Partikel eine sehr

schlechte Selektivität zur Folge hat, wird am Beispiel des Pd/ Aktivkohle-Katalysators deutlich. Darüber hinaus wird die Membran nicht durch Nebenprodukt vergiftet und bei ständiger Reaktion auf einer Zeitskala von mehreren Stunden zeigt die Membran konstante Aktivität und Selektivität (Abschnitt 3.2.3.3, S. 83). Das entstehende Nebenprodukt wird mit dem konvektiven Gasstrom durch die poröse Struktur abtransportiert. In Abbildung 3-33 ist der Vergleich zwischen Membran und den verschiedenen Katalysatoren nochmals anhand jeweils eines Messpunktes dargestellt:

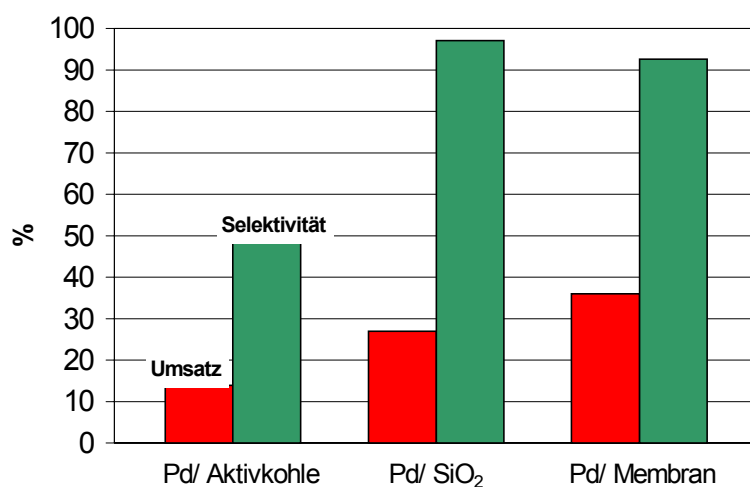


Abbildung 3-33: Vergleich der Umsätze und Selektivitäten zwischen Membran (2 mg Pd), Pd/ Aktivkohle (8 mg Pd) und Pd/ SiO₂ (12 mg Pd); Fluss = 20 ml/min; $p(\text{H}_2)/p(\text{Propin}) = 1/1$; $T = 22\text{-}26\text{ }^\circ\text{C}$

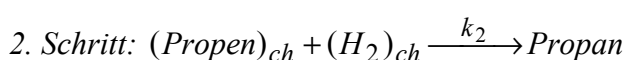
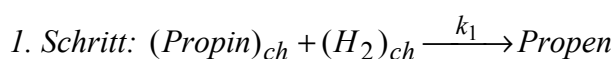
Sehr interessant ist der Ergebnisvergleich mit vorliegender Literatur. Lambert vergleicht bei der Hydrierung von Acetylen (ähnlich zur Propin) einen Sol-Gel Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator in Pelletform (Festbett, 10% Acetylen/Ar bei 20 ml/min, H_2 bei 8 ml/min) mit einer Membran aus dem gleichen Material [4]. Die Membran arbeitet als Kontaktor und wird mit einem H_2 /Argon/Acetylen-Gemisch (10 % Acetylen in Argon bei 10 ml/min, H_2 bei 8 ml/min) von der gleichen Seite konvektiv durchströmt. Im Festbett wurde bei 25 °C eine maximale Selektivität von 41 % bei einem Umsatz von 100 % gefunden. Im Membranreaktor wurde bei 200 °C eine maximale Selektivität von 85 % bei 76 % Umsatz erzielt [4]. Lambert kam also ebenfalls zu dem Ergebnis, dass sich im Membranreaktor eine höhere Selektivität bei gleichzeitig akzeptablem Umsatz erzielen lässt.

3.3 Modellierung der Membrankatalyse

3.3.1 Vorgehensweise

Im vorliegenden Abschnitt werden die katalytischen Eigenschaften ausgewählter Membranen bei der Selektivhydrierung von Propin quantitativ beschrieben. Grundlage der durchgeführten Modellierung sind die ermittelten Umsätze und Selektivitäten von Reaktivmembranen mit verschiedener Porosität (durch verschiedenen Polymergehalt der vernetzten PAA-Dispersion). Der Einfluss der Porosität auf die katalytischen Eigenschaften der Membran wurde bereits in Abschnitt 3.2.3.4 (S. 86) beschrieben und qualitativ diskutiert. Für das Konzept der Reaktivmembran ist dieser Parameter von zentraler Bedeutung, da über die Porosität der Membran ihre Stofftransporteigenschaften bestimmt werden. Je weniger porös die Membran ist, desto mehr nimmt der relative Anteil an diffusivem Stofftransport zu, was die Selektivität vermindert.

Die Modellierung dient dem Zweck, eine quantitative Vorstellung über das Reaktionsverhalten der Reaktivmembranen und die mikroskopischen Vorgänge am Reaktionsort zu erhalten. Bei einer Modellierung wird ein gewähltes kinetisches Modell an die gemessenen Reaktionsverläufe angepasst. Mit den daraus erhaltenen kinetischen Größen (Reaktionsordnung, und Aktivierungsenergie) soll die Vorhersage des Reaktionsablaufs unter veränderten Bedingungen ermöglicht werden. Je genauer eine solche Vorhersage gelingt, desto besser beschreibt das (vereinfachte) Modell die Wirklichkeit. Heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen bei denen die Reaktanden an der Katalysatoroberfläche adsorbieren, werden normalerweise mit einer Langmuir-Hinshelwood Kinetik beschrieben. Im Fall einer Hydrierung geht man davon aus, dass beide Reaktionspartner auf der Katalysatoroberfläche chemisorbiert werden. Bei der Propinhydrierung ergeben sich somit die folgenden Reaktionsgleichungen:



$k_1, k_2 = \text{Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten}$

Im Falle der konkurrierenden Adsorption der beiden Reaktionspartner lautet die Multi-Langmuir-Gleichung für den ersten Reaktionsschritt wie folgt:

$$r_1 = k_1 \frac{K_{Propin} p_{Propin} K_{H_2} p_{H_2}}{(1 + K_{Propin} p_{Propin} + K_{H_2} p_{H_2})^2} \quad \text{Gl. 3-5}$$

K_{Propin}, K_{H_2} = Chemisorptionsgleichgewichtskonstanten; k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante; p_{Propin}, p_{H_2} = Partialdrücke

Im Fall von Propin ist aus der Literatur bekannt, dass es sehr viel stärker als Wasserstoff an Palladiumoberflächen adsorbiert [30]. In diesem Fall gilt $K_{Propin} p_{Propin} \gg K_{H_2} p_{H_2} + 1$ und Gl. 3-5 geht über in folgendes Geschwindigkeitsgesetz:

$$r_1 = k_1 \frac{K_{H_2} p_{H_2}}{K_{Propin} p_{Propin}} \quad \text{Gl. 3-6}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in diesem Fall negativer Ordnung bezüglich Propin. Mit steigendem Partialdruck von Propin sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit, da es durch seine starke Adsorption Wasserstoff von der Katalysatoroberfläche verdrängt bzw. Adsorptionsplätze blockiert. Das erhaltene Geschwindigkeitsgesetz in Gl. 3-6 kann auch als formalkinetisches Gesetz betrachtet werden (Gl. 3-7):

$$r_1 = k_1' p_{H_2}^{+1} p_{Propin}^{-1} \quad k_1' = k_1 \frac{K_{H_2}}{K_{Propin}} \quad \text{Gl. 3-7}$$

In der formalkinetischen Geschwindigkeitskonstante k_1' sind die Chemisorptionsgleichgewichtskonstanten der beiden Reaktionspartner enthalten. Gilt also die Annahme, dass ein Reaktionspartner sehr viel stärker an der Katalysatoroberfläche adsorbiert als der andere, so läßt sich die Langmuir-Hinshelwood-Kinetik in eine Formalkinetik nach Gl. 3-7 überführen. Für die Folgereaktion von Propen gilt ein analoger Zusammenhang. Nicht

hydriertes Propin aus verdrängt Propen aufgrund stärkerer Adsorption von der Katalysatoroberfläche, so dass seine Reaktionsordnung negativ wird, während diejenige von Propen positiver erster Ordnung ist. Eine starke Adsorption von Alkadienen und Alkinen im Vergleich zu Alkenen wird in der Literatur berichtet [30]. Aufgrund dieser Voraussetzungen wurde in der vorliegenden Arbeit aus Vereinfachungsgründen ein formalkinetischer Ansatz zur Beschreibung der Propinhydrierung gewählt, der in den Gl. 3-8 a-d dargestellt ist:

$$r_{H_2} = \frac{dp_{H_2}}{dt} = -k_1 \cdot p_{H_2}^{n_{H_2,1}} \cdot p_{Propin}^{n_{Propin}} - k_2 \cdot p_{H_2}^{n_{H_2,2}} \cdot p_{Propen}^{n_{Propen}} \quad \text{Gl. 3-8a}$$

$$r_{Propin} = \frac{dp_{Propin}}{dt} = -k_1 \cdot p_{H_2}^{n_{H_2,1}} \cdot p_{Propin}^{n_{Propin}} \quad \text{Gl. 3-8b}$$

$$r_{Propen} = \frac{dp_{Propen}}{dt} = k_1 \cdot p_{H_2}^{n_{H_2,1}} \cdot p_{Propin}^{n_{Propin}} - k_2 \cdot p_{H_2}^{n_{H_2,2}} \cdot p_{Propen}^{n_{Propen}} \quad \text{Gl. 3-8c}$$

$$r_{Propan} = \frac{dp_{Propan}}{dt} = k_2 \cdot p_{H_2}^{n_{H_2,2}} \cdot p_{Propen}^{n_{Propen}} \quad \text{Gl. 3-8d}$$

Dieses System aus vier Differentialgleichungen beschreibt den zeitlichen Reaktionsverlauf. Die Reaktionsordnungen geben nicht unbedingt die realen molekularen Prozesse am Katalysator wieder, sondern sind das formale Ergebnis einer mathematischen Anpassung. Bei Kenntnis der Anfangspartialdrücke und der Reaktionszeit (= Verweilzeit der Reaktanden) lassen sich mit den Gl. 3-8 a-d die Partialdrücke der Produkte am Reaktorausgang und damit der Umsatz und die Selektivität der Reaktion bestimmen.

$$Umsatz_{Propin,t} = \frac{p_{Propin,0} - p_{Propin,t}}{p_{Propin,0}} \quad \text{Gl. 3-9}$$

$$Selektivität_{Propen,t} = \frac{p_{Propen,t}}{p_{Propin,0} - p_{Propin,t}} \quad \text{Gl. 3-10}$$

Die Verweilzeit wurde aus dem Eduktstrom und dem Membranvolumen nach Gleichung 3-11 berechnet (Vol% an PAA wurde in erster Näherung gleichgesetzt mit Gew% an PAA in der entsprechenden Dispersion):

$$\tau = \frac{V_{\text{Membran}} \cdot (1 - \text{Vol}\%_{\text{PAA}})}{\dot{V}_{\text{Edukte}}} \quad \text{Gl. 3-11}$$

$\text{Vol}\%_{\text{PAA}}$ = Polymergehalt der PAA-Dispersion zur Membranherstellung

$(1 - \text{Vol}\%_{\text{PAA}})$ = abgeschätzter Wert der Porosität der Membran

Die Berechnung erfolgte mit Hilfe des Computerprogramms „Maple V, Release 4“ und eines Runge-Kutta-Verfahrens. Das zugrundeliegende Maple-Arbeitsblatt ist im Anhang zu finden. Das kinetische Modell wurde von Dipl. Ing. Volker Lippelt programmiert [108] und an die experimentellen Daten angepasst.

Zur Ermittlung eines mikrokinetischen Geschwindigkeitsgesetzes für eine Reaktion ist es erforderlich, die Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit durch diffusiven Stofftransport weitgehend auszuschalten. In Abschnitt 3.2.3.4 (S. 86) wurde der Zusammenhang zwischen der Porosität der Membran und dem Verhältnis von diffusivem zu konvektivem Stofftransport von Gasen gezeigt. Danach überwiegt der konvektive Stofftransport nur bei Membranen, die aus Dispersionen mit Polymergehalten von unter 10 Gew% hergestellt wurden. Für die Ermittlung des kinetischen Modells werden Daten aus Versuchsreihen mit einer Membran verwendet, die einen Polymergehalt der Dispersion von 10 Gew% und einen Katalysatorgehalt von 2 mg Palladium in der Membran aufwies.

3.3.2 Ermittlung der Reaktionsordnungen und Geschwindigkeitskonstanten

Für das formalkinetische Modell werden zunächst die passenden Reaktionsordnungen für Propin, Propen und Wasserstoff ermittelt. Zur numerischen Lösung des Gleichungssystems (Gl. 3-8a – 3-8d) müssen die Partialdrücke der Edukte sowie die Reaktionsordnungen aller Reaktanden vorgegeben werden. Die Partialdrücke sind aus den durchgeführten Experimenten zu entnehmen, während die Reaktionsordnungen im Modell vorgegeben werden. Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 der beiden Reaktionen werden daraufhin iterativ angepaßt, bis aus ihnen errechneten Umsatz- und Selektivitätswerte (nach Gl. 3-9 und 3-10) mit den gemessenen Daten gut übereinstimmen.

Zur Ermittlung der korrekten Reaktionsordnungen müssen Reaktionen mit unterschiedlichen Einsatzverhältnissen (Partialdrücken) miteinander verglichen werden. Stimmen die rechnerisch daraus ermittelten Geschwindigkeitskonstanten weitgehend überein, so können die dabei eingesetzten Reaktionsordnungen n_i für ein formalkinetisches Modell nach Gleichung 3-8 akzeptiert werden.

Die zugrundeliegenden experimentellen Daten sind in Tabelle 3-25 und Abbildung 3-34 dargestellt. Sie wurden bei einer Versuchsreihe unter folgenden Bedingungen gewonnen (Tabelle 3-24):

Tabelle 3-24: experimentelle Vorgaben zur Modellierung der Kinetik

Partialdruckverhältnis $p(\text{H}_2)/p(\text{Propin})$	0,5 bis 3,0
Volumenstrom	15 ml/min bis 40 ml/min
Polymergehalt der PAA-Dispersion (konst.)	10 Gew%
Membranfläche (konst.)	$A = 23,8 \text{ cm}^2$
Membrandurchmesser (konst.)	$D = 55 \text{ mm}$
Membrandicke (konst.)	$d = 1 \text{ mm}$
Palladiumgehalt	2 mg
Temperatur, Druck	Standardbedingungen

Tabelle 3-25: Messdaten bei Variation des Partialdruckverhältnisses an einer Membran aus 10 Gew% PAA/ 2 mg Pd/ NaBH₄/ SE3010

$p(\text{H}_2)/p(\text{Propin})$	H ₂ [ml/min]	Propin [ml/min]	Verweilzeit [s]	Umsatz [%]	Selektivität [%]
0,50	5	10	8,6	14,8	94,2
0,80	8	10	7,1	27,7	93,2
1,00	10	10	6,4	38,4	92,9
1,10	11	10	6,1	44,8	92,1
1,20	12	10	5,8	51,8	92,0
1,35	13,5	10	5,5	65,4	88,4
1,50	15	10	5,1	75,2	84,1
2,00	20	10	4,3	89,9	78,2
3,00	30	10	3,2	94,6	77,6

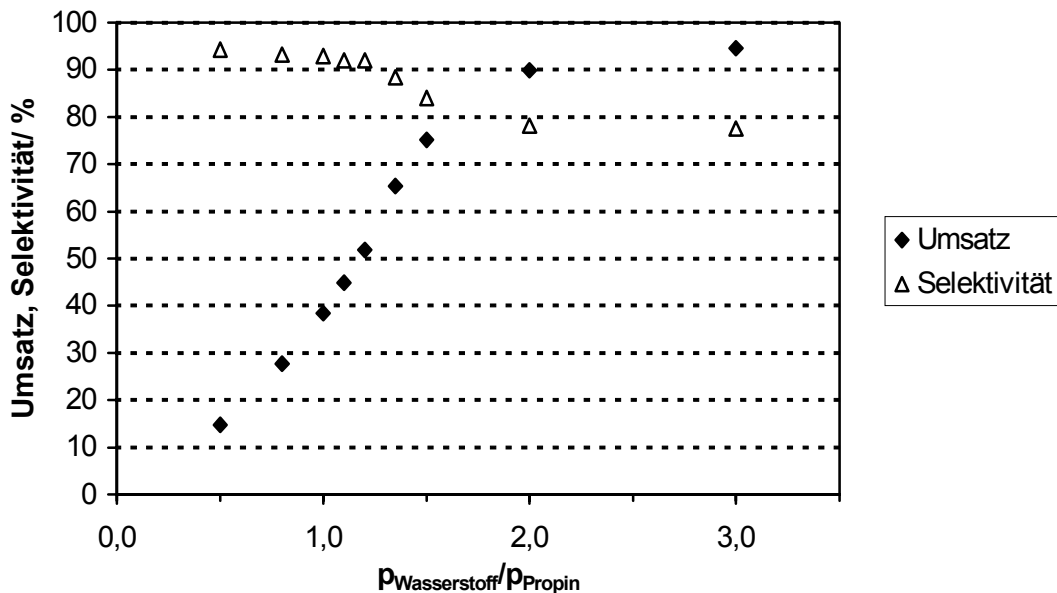


Abbildung 3-34: Messdaten an Membran bei verschiedenen Partialdruckverhältnissen $p(\text{H}_2)/p(\text{Propin})$ (10 Gew% PAA/ 2 mg Pd/ NaBH₄/ SE3010), $T = 28,4 \pm 2,5 \text{ } ^\circ\text{C}$

Unter Zugrundelegung der Umsatz- und Selektivitätsdaten in Abbildung 3-34 wurden verschiedene Kombinationen von Reaktionsordnungen in dem formalkinetischen Modell überprüft. Die Größen der jeweils errechneten Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 für eine angenommene Reaktionsordnung von 1 für Wasserstoff, Propin und Propen sind in Abbildung 3-35 dargestellt. Man erhält keine konstanten Werte. Insbesondere beim überstöchiometrischen Einsatz von Wasserstoff ändern sich beide Geschwindigkeitskonstanten erheblich. Es konnte auch bei Vorgabe anderer Reaktionsordnungen kein formalkinetisches Modell mit anderen Reaktionsordnungen gefunden werden, das für den gesamten untersuchten Bereich der Partialdruckverhältnisse ($p(\text{H}_2)/p(\text{Propin}) = 0,5$ bis $3,0$) gültig ist.

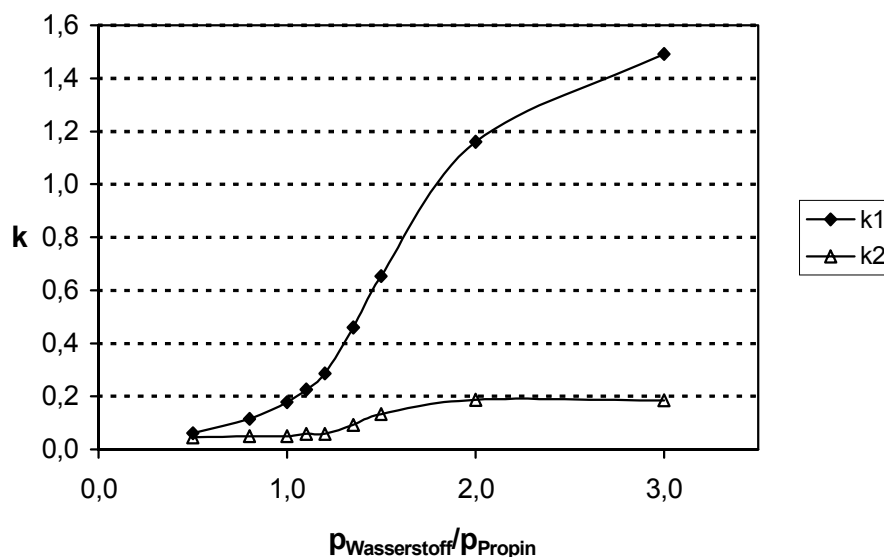


Abbildung 3-35: berechnete Geschwindigkeitskonstanten für vorgegebene Reaktionsordnungen $n_i = 1$

Es ist jedoch möglich, für den Bereich des unterschüssigen bis äquimolaren Einsatzes von Wasserstoff ($p(\text{H}_2)/p(\text{Propin}) \leq 1$) eine Anpassung mit folgenden Parametern vorzunehmen:

- Reaktionsordnungen n_i :

Wasserstoff: +1,5 (für beide Teilreaktionen)

Propin: -1

Propen: +1

Beim Vergleich mit experimentellen Daten aus der Literatur findet man für die Reaktionsordnung des Wasserstoffs Werte zwischen + 0,6 und + 1,25 und für Propin Werte zwischen 0 und – 0,5 (Eine Reaktionsordnung 0 für Propin lässt darauf schließen, dass die Reaktion durch Stofftransport kontrolliert ist). Einen Überblick gibt Tabelle 3-26.

Tabelle 3-26: experimentelle kinetische Untersuchungen der Propinhydrierung - Literaturübersicht

n (H ₂)	n (Propin)	Reaktor	Katalysator	T [°C]	Referenz
1,25	-0,52	Batch	Pd/	16-41	Mann, Khulbe [109]
1	0	Batch	Pd	78-198	Bond, Sheridan [110]
0,6	-0,02	Festbett	Pt/ SiO ₂	60	Jackson, Kelly [111]
1,07	0,07	Festbett	Cu/ SiO ₂	100	Wehrli et. al. [112]

Der angepasste Wert für Wasserstoff ist mit + 1,5 etwas höher als der höchste experimentelle Wert aus Tabelle 3-26 (1,25). Der Wert für Propin ist mit – 1 stärker negativ als die vergleichbaren Werte aus Tabelle 3-26. Dennoch zeigt der Vergleich zwischen der mathematischen Anpassung und den experimentellen Daten aus Tabelle 3-26, dass die angepassten Reaktionsordnungen realistisch sind. Zudem werden für die vergleichbare Hydrierung von Ethin Reaktionsordnungen > 1 für Wasserstoff und < 0 berichtet [113]. Ebenso werden bei der Hydrierung von Butadien und Cyclooctadien regelmäßig Reaktionsordnungen von > 1 für Wasserstoff und < 0 für das Alkadien gefunden [30]. Bond gibt ein Erklärungsmodell für die Reaktionsordnung von 1,5 für Wasserstoff im Falle der Ethinhydrierung [30, 114]. Demnach beinhaltet der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Interaktion eines Wasserstoffmoleküls H₂ mit einer adsorbierten Vinylgruppe C₂H₃, deren Bildung proportional zu $p(\text{H}_2)^1$ ist. Diese

Vinylgruppe C_2H_3 wiederum entsteht durch Addition eines adsorbierten Wasserstoffatoms H_{ad} an eine adsorbierte Ethin-Dreifachbindung (C_2H_2) so dass ihre Oberflächenkonzentration proportional zu $p(H_2)^{0,5}$ ist. Zusammengefasst ergibt sich eine Reaktionsordnung von 1,5 für Wasserstoff. Für die Hydrierung von 1,3-Octadien liegen aber auch kinetische Studien vor, die eine solche Reaktionsordnung auf anderem Wege erklären [115].

In Abbildung 3-36 ist das Ergebnis der Anpassung für die genannten Reaktionsordnungen und Partialdruckverhältnisse dargestellt. Die Werte für k_1 und k_2 sind nur im unteren Bereich der Partialdruckverhältnisse annähernd konstant. Bei einem überstöchiometrischen Einsatzverhältnis bezüglich Wasserstoff steigt insbesondere die errechnete Geschwindigkeitskonstante k_2 stark an, bei $p(H_2)/p(Propin) = 1,35$ liegt sie bereits bei $k_2 = 0,20 \text{ bar}^{-1,5} \text{ s}^{-1}$. Die Beträge der beiden Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 können nicht direkt miteinander verglichen werden, da sie unterschiedliche Einheiten besitzen (für k_1 : $\text{bar}^{0,5} \text{ s}^{-1}$, für k_2 : $\text{bar}^{-1,5} \text{ s}^{-1}$). Im Gültigkeitsbereich des Modells werden folgende Mittelwerte für die Geschwindigkeitskonstanten erhalten:

$$k_1 = 0,04 \text{ bar}^{0,5} \text{ s}^{-1} \quad k_2 = 0,09 \text{ bar}^{-1,5} \text{ s}^{-1}$$

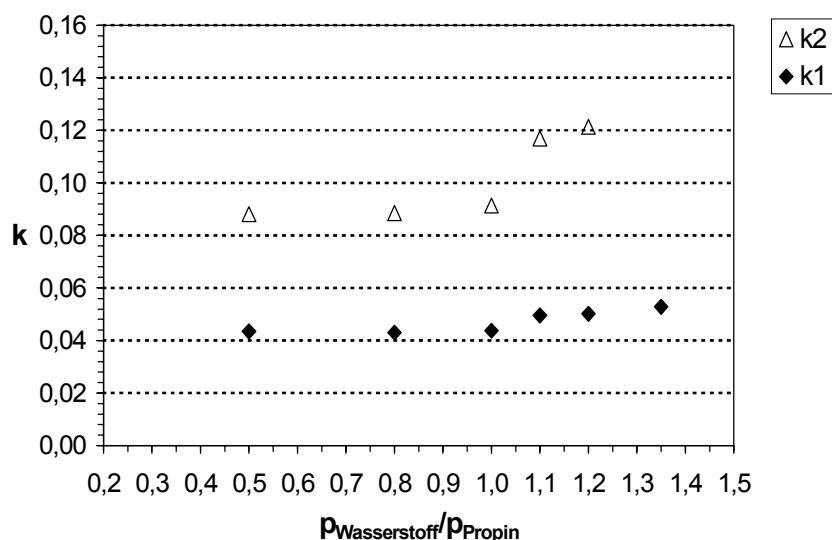


Abbildung 3-36: Ergebnisse der Modellierung der Geschwindigkeitskonstanten; Membran aus 10 Gew% PAA/ 2 mg Pd/ $NaBH_4$ / SE3010, Fluss: 15 ml/min bis 23,5 ml/min (Propin konst. 10 ml/min); Temp. ca. 27°C; $n(H_2) = 1,5$; $n(Propin) = -1,0$; $n(Propen) = 1,0$

Für Propin wird eine negative Reaktionsordnung von $n = -1$ gefunden. Dies bedeutet, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der ersten Teilreaktion bei steigendem Propinpartialdruck abnimmt. Aus der Literatur ist bekannt, dass Alkine im Vergleich zu Alkenen und Wasserstoff besonders stark an Palladium- oder Platinoberflächen adsorbieren [30].

Bei einem hohen Propin-Partialdruck ($p(\text{H}_2)/p(\text{Propin}) < 1,0$, Abbildung 3-34) wird der schwächer adsorbierende Wasserstoff von der Katalysatoroberfläche verdrängt und steht nicht für die Reaktion zur Verfügung. Durch den unterstöchiometrischen Einsatz des Wasserstoffs und die zusätzliche Verdrängung durch Propin bleibt der Umsatz bei Propinüberschuss sehr gering. Die Selektivität hingegen ist sehr hoch, da der Umsatz durch Wasserstoffunterschuss gering ist (langsame Folgereaktion) und das entstehende Propen durch das stärker adsorbierende Propin vom Katalysator verdrängt wird.

Im umgekehrten Fall, wenn der Partialdruck des Propins geringer als der des Wasserstoffs ist ($p(\text{H}_2)/p(\text{Propin}) > 1,0$, Abbildung 3-34), stehen auch für Wasserstoff und Propen ausreichend Adsorptionsplätze zur Verfügung. Der Umsatz der Reaktion steigt durch die ausreichende Verfügbarkeit von Wasserstoff im Reaktionsgemisch und durch genügende Adsorption an der Katalysatoroberfläche. Das in der ersten Teilreaktion entstehende Propen findet durch den geringen Propin-Partialdruck ebenfalls ausreichende Adsorptionsplätze an der Katalysatoroberfläche und kann zu Propan hydriert werden, wodurch die Selektivität der Reaktion sinkt. Während bei $p(\text{H}_2)/p(\text{Propin}) \leq 1,2$ die Selektivität der Reaktion noch annähernd konstant bleibt (ca. 93 %), sinkt sie bei $p(\text{H}_2)/p(\text{Propin}) = 1,5$ auf 84,1 % und bei $p(\text{H}_2)/p(\text{Propin}) = 3,0$ auf 77,6 % (Tabelle 3-25).

3.3.3 Übertragung des Modells auf andere Membranen

Eine Formalkinetik der Reaktion, wie in Abschnitt 3.3.2 ermittelt, muss für ein gegebenes Katalysatorsystem allgemein gelten. Bei Variation der Verweilzeit der Edukte muss das Modell in der Lage sein, die gemessenen Umsätze und Selektivitäten mit Hilfe der vorher ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k_i und Reaktionsordnungen n_i vorauszusagen, da beide Größen durch die Eduktverweilzeit nicht beeinflusst werden. In Abbildung 3-37 sind die Ergebnisse der Verweilzeitänderung in der Messung und im Modell an einer 10 %-Membran gezeigt. Die Änderungen der Verweilzeit werden dabei durch Änderungen des Volumenstromes erreicht (konstantes Partialdruckverhältnis $p(\text{H}_2)/p(\text{Propin}) = 1$). Die Geschwindigkeitskonstanten und Reaktionsordnungen wurden zuvor anhand der selben 10 % - Membran ermittelt (Abschnitt 3.3.2) und konstant gehalten. Wie Abbildung 3-37 zeigt, gilt das Modell auch bei unterschiedlichen Verweilzeiten, da die Modellkurve gut an die Messdaten angepaßt ist.

Tabelle 3-27: Messergebnisse an Membran aus 10 Gew% PAA/ 2 mg Pd/ NaBH₄/ SE3010, variabler absoluter Volumenstrom; Partialdruckverhältnis $p(\text{H}_2)/p(\text{Propin}) = 1/1$

Fluss [ml/min]	Verweilzeit [s]	Umsatz [%]	Selektivität [%]
20	6,4	27,7	96,5
20	6,4	36,0	92,6
30	4,3	24,5	93,1
40	3,2	21,2	95,2
50	2,6	18,6	95,7
60	2,1	17,1	95,6
70	1,8	15,4	96,4
80	1,6	14,1	95,1

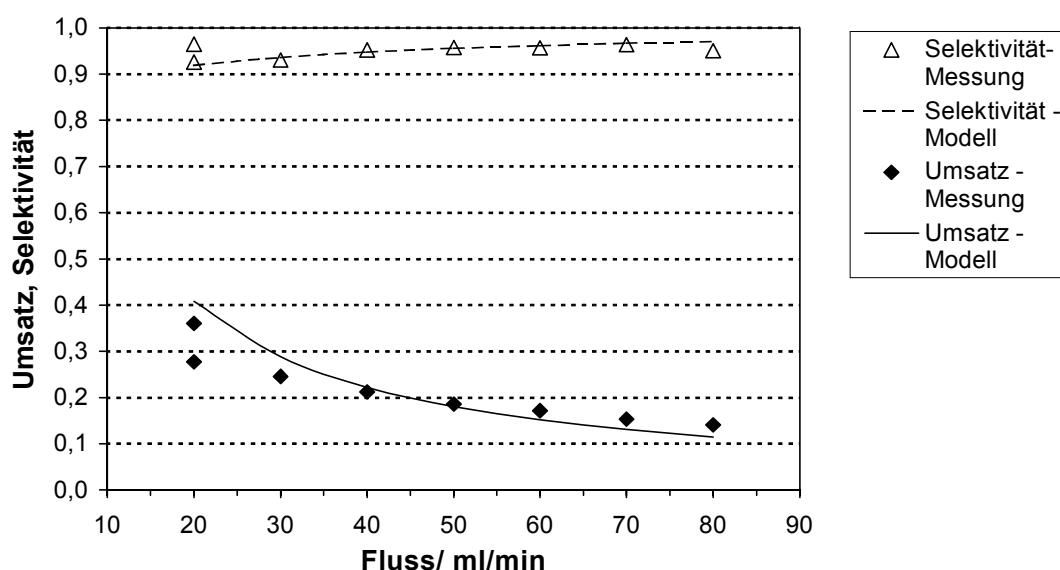


Abbildung 3-37: Vergleich des Modells mit Messdaten an Membran aus 10 Gew% PAA/ 2 mg Pd/ NaBH₄/ SE3010

Der nächste Schritt der Prüfung des formalkinetischen Modells ist die Übertragung auf Membranen unterschiedlicher Porosität (hergestellt aus 4 , 20 und 30 Gew%-Dispersion).

Wird die Porosität der Membran geändert, so hat dies einen unmittelbaren Einfluss auf die Stofftransporteigenschaften der Membran, wie schon zuvor theoretisch dargelegt und anhand von Messergebnissen qualitativ diskutiert wurde (Abschnitt 3.2.3.4, S. 86).

Bei der Variation der Porosität der Membran sollten sich die Reaktionsordnungen aus dem formalkinetischen Modell nicht ändern, da diese durch die Mikrokinetik am Reaktionsort bestimmt sind. Die Dichte der polymeren Matrix sollte keinen Einfluss auf das Geschehen am Reaktionsort (Katalysator) haben. Jedoch beeinflusst die Struktur der Membran insbesondere ihre Stofftransporteigenschaften und damit die tatsächlichen Konzentrationen der Reaktanden am Reaktionsort erheblich. In der formalkinetischen Betrachtungsweise werden die makroskopischen (äußeren) Partialdrücke beibehalten (die realen am Reaktionsort sind nicht messbar). Die Stofftransporteinflüsse werden rein rechnerisch durch Veränderung der Geschwindigkeitskonstanten erfasst. Diese können nun nicht mehr als die mikrokinetischen Konstante betrachtet werden, sondern als reale, durch Stofftransport veränderte effektive Konstanten (s Abschnitt 1.1.1.3, S. 6). Bei der Anpassung des Modells an die Messdaten werden die zuvor ermittelten

Reaktionsordnungen beibehalten und die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Reaktionsschritte angepasst.

Grundlage der Modellierung sind die Messdaten aus den entsprechenden Versuchsreihen mit 4, 20 und 30 %-Membranen (Tabelle 3-28, Tabelle 3-29, Tabelle 3-30). Die Anpassungen des Modells an die Messdaten sind in Abbildung 3-38, Abbildung 3-39 und Abbildung 3-40 gezeigt.

Tabelle 3-28: Messergebnisse an Membran aus 4 Gew% PAA; variabler absoluter Volumenstrom; Partialdruckverhältnis $p(\text{H}_2)/p(\text{Propin}) = 1/1$

Fluss [ml/min]	Verweilzeit [s]	Umsatz [%]	Selektivität [%]
20	6,4	21,2	89,3
30	4,3	17,5	87,8
40	3,2	15,0	86,4
50	2,6	12,8	88,0
60	2,1	11,5	86,7
70	1,8	10,0	88,6
80	1,6	9,1	88,2

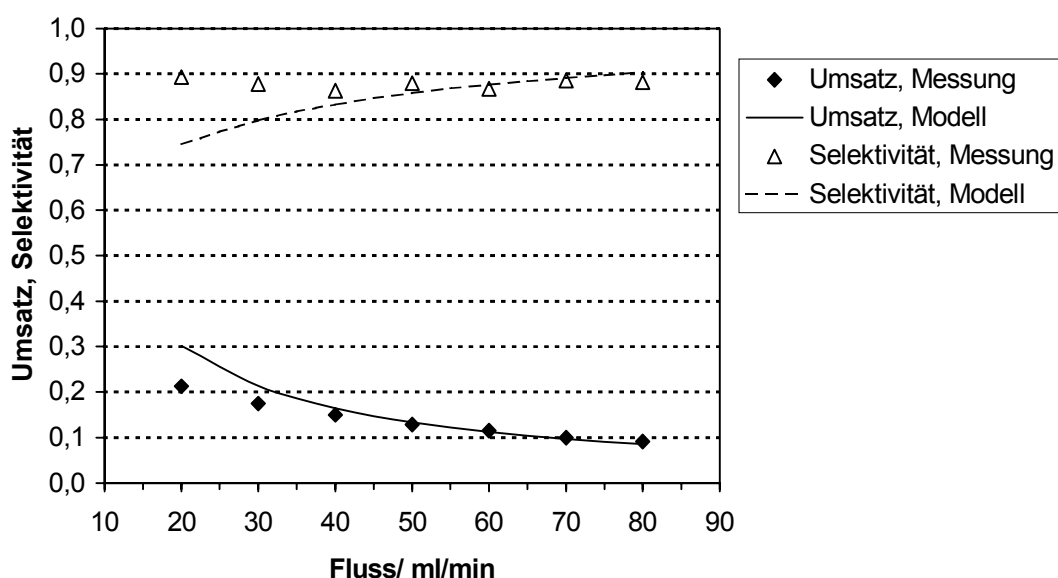


Abbildung 3-38: Messdaten an Membran aus 4 Gew% PAA/ 2 mg Pd/ NaBH₄/ SE3010 im Vergleich zum Modell; $k_1 = 0,036 \text{ bar}^{0,5} \text{ s}^{-1}$; $k_2 = 0,373 \text{ bar}^{-1,5} \text{ s}^{-1}$

Tabelle 3-29: Messergebnisse an Membran aus 20 Gew% PAA/ 2 mg Pd/ NaBH₄/ SE3010; variabler absoluter Volumenstrom; Partialdruckverhältnis p(H₂)/p(Propin) = 1/1

Fluss [ml/min]	Verweilzeit [s]	Umsatz [%]	Selektivität [%]
20	6,4	62,9	87,7
20	6,4	63,5	89,8
30	4,3	60,6	85,3
40	3,2	57,7	84,7
50	2,6	54,0	84,9
60	2,1	45,1	86,0
70	1,8	39,4	86,8
80	1,6	39,7	87,5

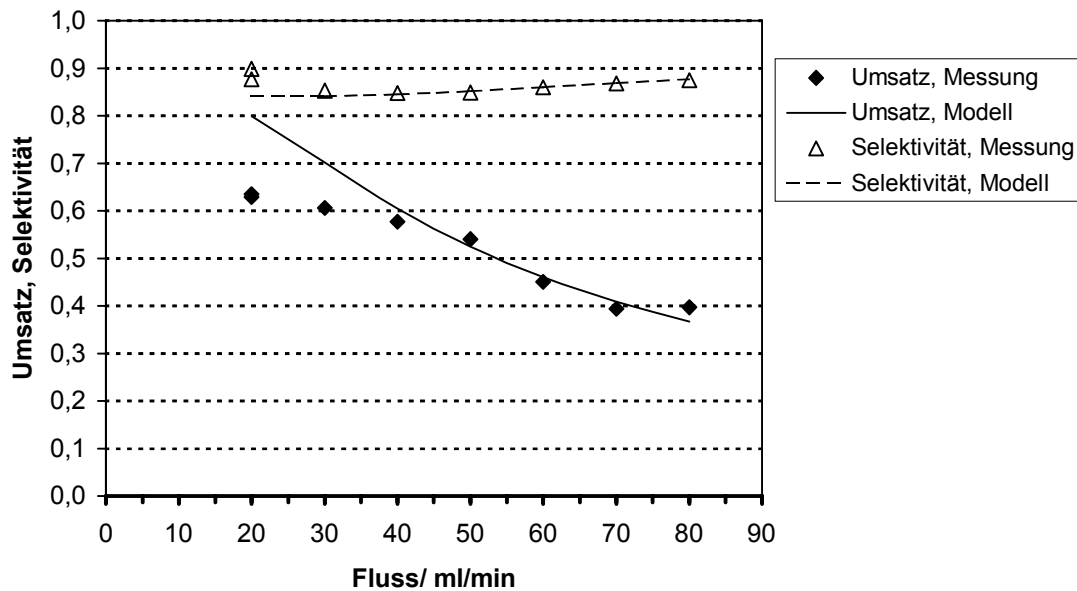


Abbildung 3-39: Messdaten an Membran aus 20 Gew% PAA/ 2 mg Pd/ NaBH₄/ SE3010 im Vergleich zum Modell; $k_1 = 0,211 \text{ bar}^{0,5} \text{ s}^{-1}$; $k_2 = 0,823 \text{ bar}^{-1,5} \text{ s}^{-1}$

Tabelle 3-30: Messergebnisse an Membran aus 30 Gew% PAA/ 2 mg Pd/ NaBH₄/ SE3010; variabler absoluter Volumenstrom; Partialdruckverhältnis p(H₂)/p(Propin) = 1/1

Fluss [ml/min]	Verweilzeit [s]	Umsatz [%]	Selektivität [%]
20	6,4	64,1	88,0
20	6,4	68,6	91,2
30	4,3	63,2	86,9
40	3,2	61,6	86,3
50	2,6	56,2	87,4
60	2,1	50,2	87,9
70	1,8	45,7	88,2
80	1,6	41,3	89,0

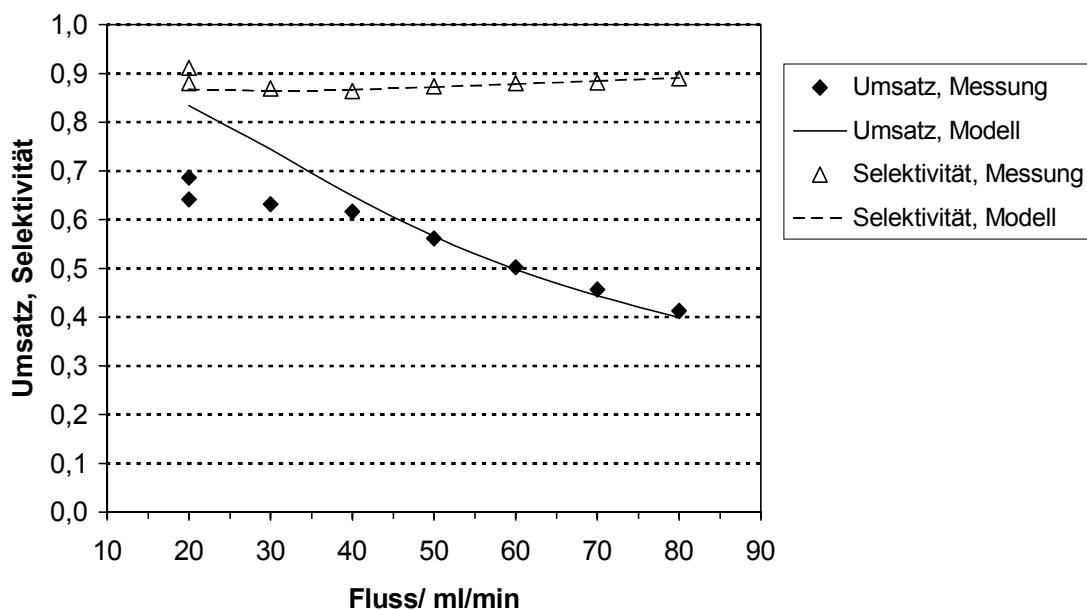


Abbildung 3-40: Messdaten an Membran aus 30 Gew% PAA/ 2 mg Pd/ NaBH₄/ SE3010 im Vergleich zum Modell; Volumenstrom = var.; $k_1 = 0,265 \text{ bar}^{0,5} \text{ s}^{-1}$; $k_2 = 0,855 \text{ bar}^{-1,5} \text{ s}^{-1}$

Deutlich sichtbare Abweichungen des Modells von den Messdaten gibt es nur bei geringen Volumenströmen bzw. höheren Verweilzeiten. Dort ist der gemessene Umsatz etwas niedriger als der vom Modell vorausgesagte.

In Abbildung 3-41 sind die berechneten Geschwindigkeitskonstanten gegen die vier untersuchten Membranen (verschiedener Polymergehalt der Dispersion, die zur Membranherstellung verwendet wurde) aufgetragen. Wie schon in Abschnitt 3.2.3.4 (S. 86) anhand von Messergebnissen gezeigt wurde, steigt der Umsatz an Propin mit abnehmender Porosität (abnehmender Porengröße) der Membran. Die unterschiedlichen Umsätze an verschiedenen Membranen werden im Modell durch unterschiedliche k_1 zum Ausdruck gebracht. Der Umsatz und somit k_1 steigen mit zunehmendem PAA-Gehalt in der vernetzten Dispersion bzw. mit abnehmender Porosität. Dies lässt sich dadurch erklären, dass bei hoher Porosität der Membran ein großer Anteil des Reaktionsgemisches die großen Poren durchströmen kann, ohne mit den katalytischen Zentren in Kontakt zu kommen, wie das insbesondere bei Membranen aus einer 4 Gew% oder einer 10 Gew% - Dispersion der Fall ist. Bei Membranen aus einer 20 Gew% und einer 30 Gew% Dispersion findet man relativ hohe k_1 , die sich aber nur wenig unterscheiden. Es wurde schon zuvor gezeigt, dass bei steigendem Polymergehalt der Ausgangsdispersion der Verdünnungseffekt durch den zugegebenen Vernetzer immer gravierender wird (Abschnitt 2.1.3.1, S. 34). Dies führt dazu, dass der relative Unterschied in der Dichte zwischen einer 20 % und einer 30 %-Membran geringer ist als der zwischen einer 20 % und einer 10 % Membran. Die Porositätsunterschiede von Membran zu Membran werden mit steigendem Polymergehalt der Dispersion geringer, womit der relativ geringe Unterschied in den Geschwindigkeitskonstanten erklärt werden kann.

Die Unterschiede in den Selektivitäten der Reaktivmembranen werden durch die Konstante k_2 für die Folgereaktion zum Ausdruck gebracht. Die größte Änderung tritt auf zwischen einer 10 % und einer 20 % Membran. Hier steigt k_2 von $0,11 \text{ bar}^{-1,5} \text{ s}^{-1}$ auf $0,82 \text{ bar}^{-1,5} \text{ s}^{-1}$. Dies entspricht einem Absinken der Selektivität von ca. 95 % (10 % Membran) auf knapp unter 90 % (20 % Membran), wie schon in Abschnitt 3.2.3.4 (S. 86) anhand der experimentellen Daten gezeigt wurde. Zum einen kann es sich bei diesem Anstieg von k_2 um eine Beeinflussung durch Stofftransport handeln (langsamer diffusiver Abtransport des Zwischenproduktes). Zum anderen ist es aber auch wahrscheinlich, dass die Selektivität allein schon durch den steigendem Umsatz an Propin (s. oben) sinkt, da durch das vermehrt

gebildete Zwischenprodukt Propen auch die Folgereaktion zu Propan beschleunigt wird. Beide Effekte können nicht sicher voneinander unterschieden werden.

Überraschend ist der Anstieg der Konstante k_2 der Folgereaktion bei der 4 %-Membran, der mit der beobachteten niedrigeren Selektivität von im Mittel 88 % (Tabelle 3-28) korrespondiert, verglichen mit 95% Selektivität bei der 10 %-Membran (Tabelle 3-27). Als Interpretation bietet sich die Vorstellung an, dass diese sehr poröse Membran sich wie eine konvektiv durchströmte Schüttungsschicht verhält, bei der die Reaktanden zu den reaktiven Zentren nur durch Diffusion gelangen können. Durch diesen gehemmten Stofftransport wäre die Folgereaktion begünstigt, da sich die Propenmoleküle nur relativ langsam vom Katalysator entfernen würden.

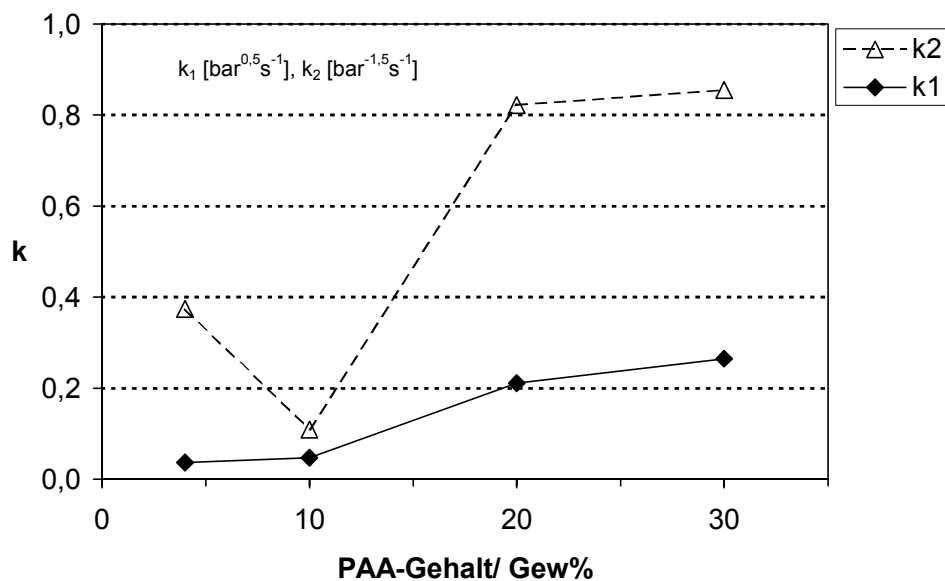


Abbildung 3-41: Vergleich der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen PAA-Gehalten der Ausgangsdispersion; $T = 298 \text{ K}$

In Abbildung 3-42 ist eine Simulation der Reaktion bis zum vollständigen Verbrauch des Wasserstoffs für vier verschiedene Membranen dargestellt. Gut zu erkennen ist die Begrenzung des Umsatzes, die durch den vollständigen Verbrauch des Wasserstoffs hervorgerufen wird. Je geringer die Selektivität der Membran ist, desto mehr Wasserstoff wird durch die Folgereaktion zu Propan verbraucht und steht nicht mehr für den ersten Reaktionsschritt, die Propinhydrierung, zur Verfügung. Somit ist der maximal erzielbare Umsatz an Propin umso geringer, je geringer die Selektivität der Membran ist. Dieser Befund erklärt besonders gut das katalytische Verhalten von Membranen mit hohem Palladiumgehalt von 5 mg (Abschnitt 3.2.3.5, S. 96). Hier werden bei einer 10%-Membran maximale Umsätze von 90 % und Selektivitäten von 85 – 90 % erzielt. In Abbildung 3-42 erkennt man, dass nach dem Modell bei einer 10 % Membran mit 5 mg Pd der maximale Umsatz tatsächlich bei 90 % liegt, bei einer erzielten Selektivität von ebenfalls 90 % (Messpunkte in Abbildung 3-42 eingezeichnet). Die experimentellen Befunde werden an dieser Stelle gut von dem Modell erklärt, jedoch ist die gemessene Selektivität etwas geringer.

Die Ergebnisse von Membranen mit SE1010-stabilisierten Palladiumpartikeln (Abschnitt 3.2.3.7, S. 101) können mit dem Modell ebenfalls gut interpretiert werden. Bei Verwendung des kürzeren Blockcopolymers zur Metallstabilisierung (10 % Membran, 2 mg Pd) erhält man Selektivitäten von etwa 88 % im Umsatzbereich von 35-50 % (Messdaten eingezeichnet in Abbildung 3-42). Dies passt nicht zu dem Modell für eine 10 % Membran. Nach der Modellkurve für eine 10 % PAA-Membran sollte die Selektivität in diesem Umsatzbereich bei 91-92,5 % liegen. Die gefundene Differenz von bis zu 4,5 % überschreitet den experimentellen Fehler von etwa 2,5 %. Das Absinken der Selektivität bei SE1010-stabilisierten Palladiumpartikeln in der Membran ist offenbar nicht allein durch den erhöhten Umsatz zu erklären, sondern durch grundsätzlich andere katalytische Eigenschaften dieser Membranen bzw. der eingelagerten Palladiumpartikel.

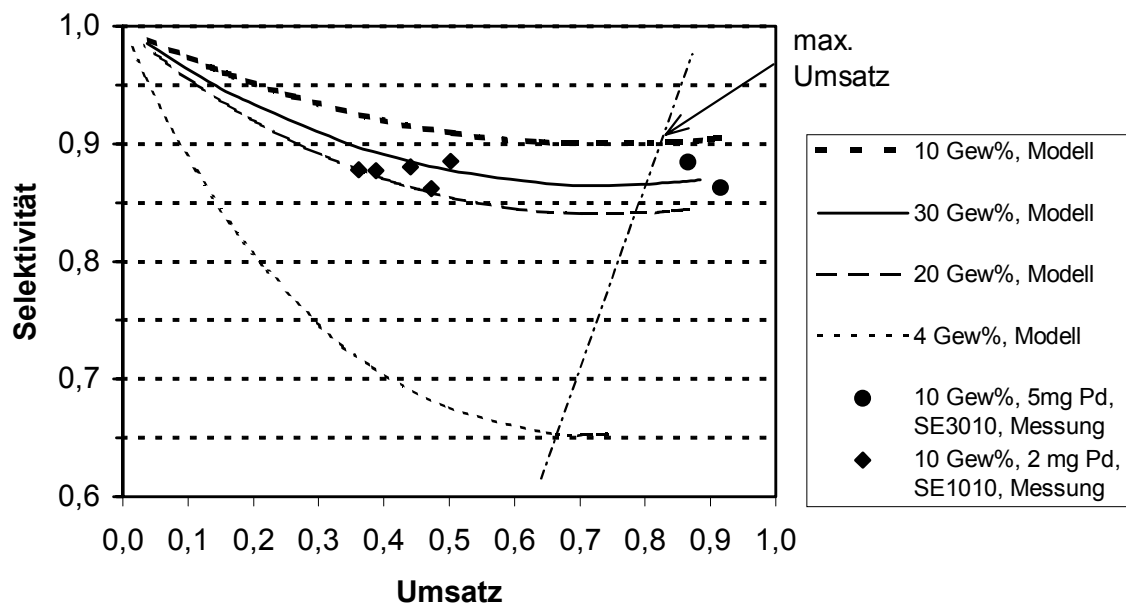


Abbildung 3-42: Modell im Vergleich mit Messwerten, Modell: Variation des Polymergehalts der PAA-Dispersion, $T = 298 \text{ K}$, $p(\text{H}_2)/p(\text{Propin}) = 1$; Messwerte: Variation des Pd-Gehalts und des Blockcopolymers

3.3.4 Ermittlung der Temperaturabhängigkeit

In diesem Abschnitt wird die Temperaturabhängigkeit der Propinhydrierung in der Reaktivmembran aus 10 Gew% PAA untersucht. Im formalkinetischen Ansatzes sind die Geschwindigkeitskonstanten temperaturabhängig, wobei diese Abhängigkeit durch die Arrhenius-Gleichung ausgedrückt wird:

$$k = k_{\infty} \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad \text{Gl. 3-12}$$

E_A = Aktivierungsenergie, k_{∞} = Stoßfaktor

In Tabelle 3-31 sind Messdaten bei Variation der Membrantemperatur gezeigt. Durch Anpassung des kinetischen Modells an die Messdaten (bei vorgegebenen Reaktionsordnungen, siehe 3.3.2), wurden die temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 ermittelt. Die errechneten Werte sind neben den Messdaten in Tabelle 3-31 angegeben.

Tabelle 3-31: Messdaten an Membran aus 10 Gew% PAA/ 2 mg Pd/ NaBH₄/ SE3010, p(H₂)/p(Propin) = 1/1, T = var.

T [°C]	T [K]	Umsatz [%]	Selektivität [%]	k ₁ [bar ^{0,5} s ⁻¹]	k ₂ [bar ^{-1,5} s ⁻¹]
24,8	298,0	36,0	92,6	0,0451	0,1034
27,4	300,6	39,8	92,9	0,0507	0,1041
32,8	306,0	47,7	93,4	0,0629	0,1073
37,0	310,2	54,5	93,5	0,0747	0,1176
42,5	315,7	61,9	90,8	0,0914	0,1991
46,8	320,0	66,4	90,3	0,1026	0,2310
52,5	325,7	71,2	89,6	0,1174	0,2831
57,1	330,3	74,1	89,3	0,1281	0,3179

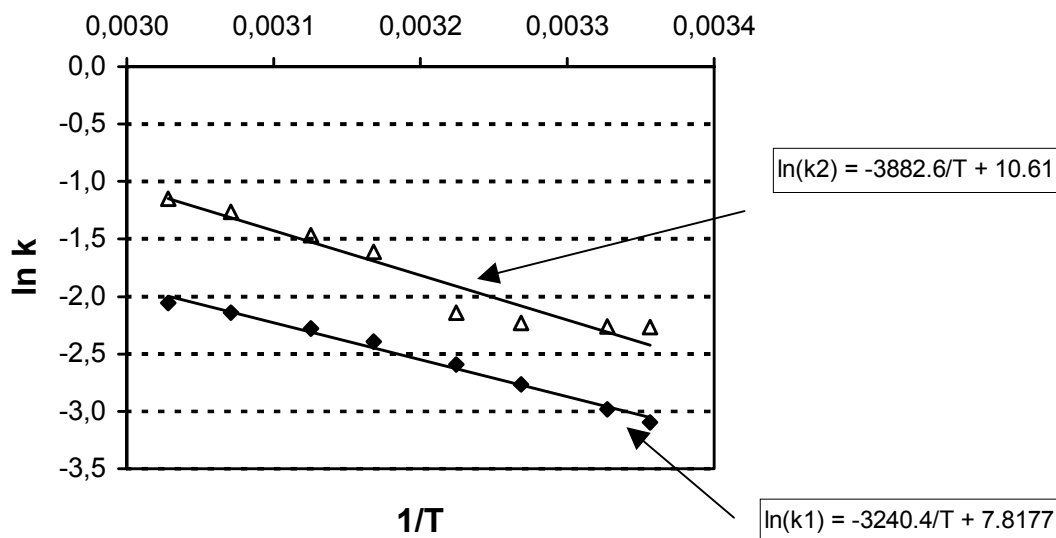


Abbildung 3-43: Arrhenius-Auftragung der angepassten Geschwindigkeitskonstanten; Membran aus 10 Gew% PAA/ 2 mg Pd/ NaBH₄/ SE3010; Einsatzverh. $p(\text{H}_2)/p(\text{Propin}) = 1/1$; $n(\text{H}_2) = 1,5$; $n(\text{Propin}) = -1,0$; $n(\text{Propen}) = 1,0$

Bei der Arrhenius-Auftragung von $\ln k$ gegen den Kehrwert der Temperatur ergibt sich jeweils eine Gerade (Abbildung 3-43). Nach Auswertung der Geraden erhält man für die Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren der beiden Teilreaktionen folgende Ergebnisse:

Hydrierung von Propin: $E_{A,1} = 27 \text{ kJ/mol}$ $k_{\infty,1} = 2500 \text{ bar}^{0,5} \text{ s}^{-1}$

Hydrierung von Propen: $E_{A,2} = 32 \text{ kJ/mol}$ $k_{\infty,2} = 4 \cdot 10^4 \text{ bar}^{-1,5} \text{ s}^{-1}$

Das Ergebnis der Modellierung der Temperaturabhängigkeit und die zugrundeliegenden Geschwindigkeitskonstanten der Messdaten sind in Abbildung 3-44 aufgetragen. Aus den modellierten Geschwindigkeitskonstanten können die temperaturabhängigen Umsätze und Selektivitäten errechnet werden. Der Vergleich mit den experimentellen Werten ist in Abbildung 3-45 gezeigt. Bemerkenswert ist, dass der Umsatz bei höherer Temperatur von 36 auf 74 % in etwa verdoppelt werden kann, während die Selektivität annähernd gleich bleibt. Dies ist durch die sehr ähnlichen Aktivierungsenergien der beiden Reaktionsschritte begründet. Beide Geschwindigkeiten werden durch eine Temperaturerhöhung in etwa gleich stark beeinflusst.

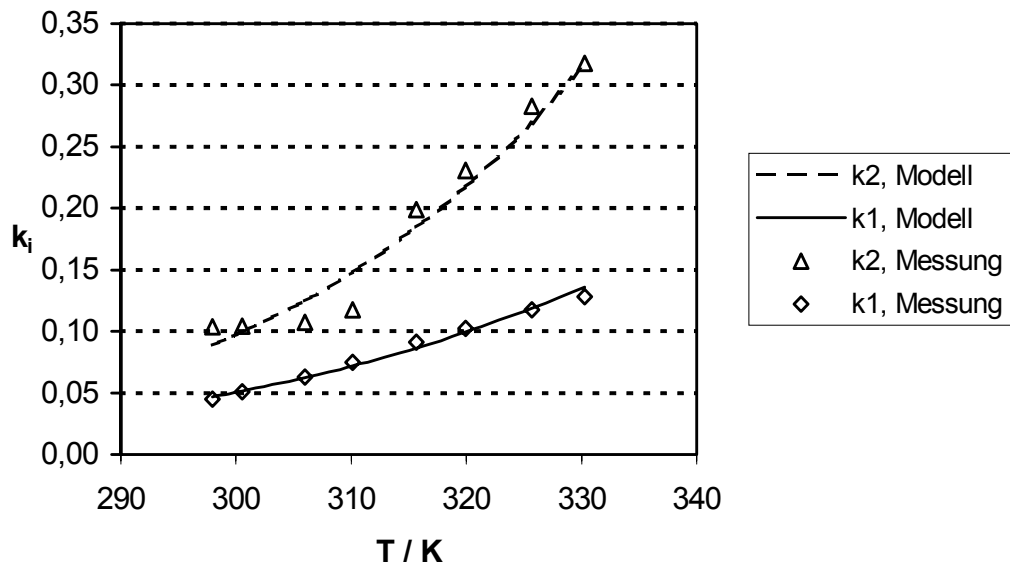


Abbildung 3-44: Vergleich der berechneten Geschwindigkeitskonstanten mit den experimentellen Werten; Membran aus 10 Gew% PAA/ 2 mg Pd/ NaBH₄/ SE3010; Einsatzverh. $p(\text{H}_2)/p(\text{Propin}) = 1/1$; Vol.strom 20 ml/min; $n(\text{H}_2) = 1,5$; $n(\text{Propin}) = -1,0$; $n(\text{Propen}) = 1,0$

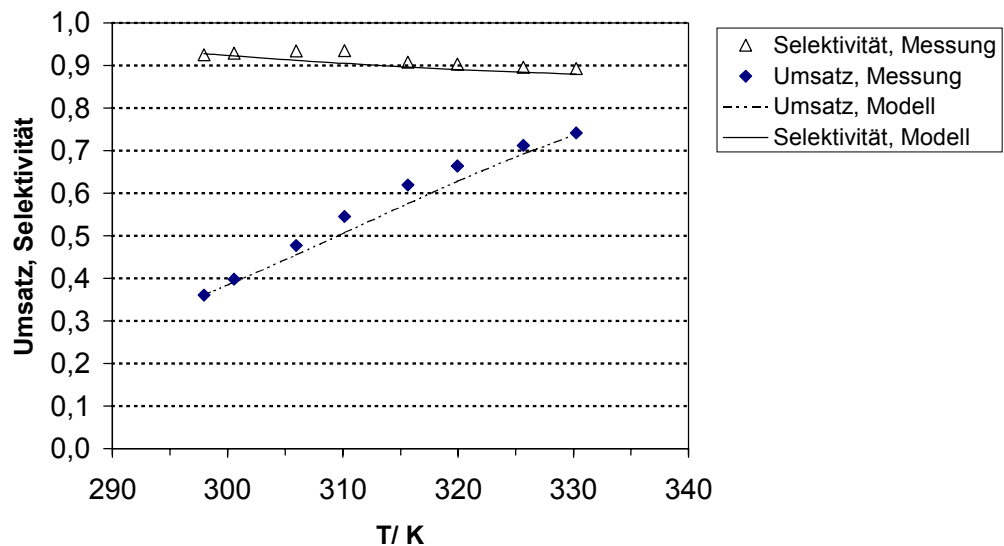


Abbildung 3-45: Vergleich der berechneten Umsätze/ Selektivitäten mit den experimentellen Werten; Membran aus 10 Gew% PAA/ 2 mg Pd/ NaBH₄/ SE3010; Einsatzverh. $p(\text{H}_2)/p(\text{Propin}) = 1/1$; Vol.strom 20 ml/min; $n(\text{H}_2) = 1,5$; $n(\text{Propin}) = -1,0$; $n(\text{Propen}) = 1,0$

Die Werte der Aktivierungsenergien sind unabhängig von der eingesetzten Membran. Die Anpassung der Arrhenius-Gleichung an die Membranen verschiedener Porosität erfolgt durch Veränderung der Stoßfaktoren, welche wiederum nach der Arrhenius-Gleichung aus den angepassten Geschwindigkeitskonstanten zu berechnen sind (Gl. 3-13).

$$k_{\infty} = \frac{k_T}{e^{\frac{-E_A}{RT}}} \quad \text{Gl. 3-13}$$

Für die verschiedenen Membranen wurden die in Tabelle 3-32 aufgeführten Stoßfaktoren der beiden Geschwindigkeitskonstanten ermittelt, die Werte für die 10 %-Membran entsprechen dabei den oben genannten, durch die Modellierung ermittelten Daten. Der relativ hohe Wert von $k_{\infty,2}$ für die 4 %-Membran korrespondiert mit der hohen Geschwindigkeitskonstante k_2 (Abbildung 3-41).

Tabelle 3-32: Stoßfaktoren der Membranen

PAA-Gehalt [Gew%]	$k_{\infty,1}$ [bar ^{0,5} s ⁻¹]	$k_{\infty,2}$ [bar ^{-1,5} s ⁻¹]
4	1896	169181
10	2484	40538
20	11057	372101
30	13893	386641

4 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Verfahren zur Herstellung von hochporösen, katalytisch aktiven Membranen aus Polyacrylsäure-Palladium-Verbundsystemen entwickelt. Die erhaltenen Membranen wirken im Sinne eines heterogenen Katalysators, mit einer Porosität bis zu 95 %, und sind nicht permselektiv im Sinne einer trennenden Schicht.

Bekannt war die Vernetzung von Polyacrylsäure (PAA) - Dispersionen mit Diglycidylether zu dreidimensionalen Gelen. Diese Struktur wurde als Träger für katalytisch aktive Palladium Nanopartikel verwendet. Die Nanopartikel wurden in aromatischem Lösungsmittel hergestellt und mit amphiphilen Blockcopolymeren des Typs Polystyrol-block-Polyethylenoxid stabilisiert. Verschiedene Methoden wurden entwickelt, um solche Palladiumpartikel in die Membran einzubringen. Als geeignetste Methode erwies sich die Reduktion von Palladiumacetat mit reaktiven Hydriden (NaBH_4 , $\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{BH}$) in Gegenwart der Polyacrylsäurepartikel, also die Metallpartikelherstellung in der noch unvernetzten Polyacrylsäuredispersion. Das Gemisch aus Polyacrylsäure- und Palladiumpartikeln konnte anschliessend zu einem Gel vernetzt und zu einer Porenmembran gefriergetrocknet werden.

Die Charakterisierung des Polyacrylsäure-Palladium-Verbundsystems zeigte, dass die hochporöse Membran aus vernetzten Polyacrylsäurepartikeln von etwa 81 nm Durchmesser aufgebaut ist. Die Metallpartikel haben einen Durchmesser zwischen 2 und 30 nm und sind in der polymeren Matrix je nach Herstellungsmethode mehr oder weniger fein verteilt. Eine sehr feine Verteilung kleinster Palladiumpartikel (2-4 nm) bei gleichzeitiger Immobilisierung ist grundsätzlich erreichbar. Der Palladiumanteil in der Membran betrug zwischen 0,1 und 1,5 Gewichtsprozent, je nach eingebrachter Menge.

Anhand der Hydrierung von Propin in der Gasphase wurde die katalytische Aktivität der Membranen systematisch untersucht. Die Membranen zeigten über einen Zeitraum von Wochen eine stabile Aktivität. Mit den hergestellten Membranen ist die Hydrierung von Propin zu Propen bei einfachem Durchfluss sehr selektiv durchführbar. Dies ist begründet in ihren spezifischen Stofftransporteigenschaften. Durch die hohe Porosität von bis zu 95 % lässt sich in der Membran ein hauptsächlich konvektiver Stofftransport der Reaktanden einstellen. Durch den schnellen konvektiven Abtransport des Edukts und die

weitgehende Vermeidung von Diffusion läßt sich Propin mit einer Selektivität bis zu 95 % erhalten. Wie schon vorher bekannt war, wird der Stofftransport in der Membran durch den Polymergehalt der Polyacrylsäuredispersion stark beeinflusst: Je höher konzentriert die Dispersion ist, umso dichter wird naturgemäß die erhaltene Membran. Die Porosität und der mittlere Porenradius nehmen ab. Es konnte gezeigt werden, dass die Selektivität für das Zwischenprodukt Propin von der Porosität der Membran abhängt. Überraschenderweise wurden relativ niedrige Selektivitäten (85 – 88 %) bei sehr porösen Membranen gefunden (hergestellt aus 4 Gew% PAA-Dispersion). Bei Membranen mit mittlerer Porosität (aus 10 Gew% PAA-Dispersion) trat ein Maximum in der Selektivität auf, das bei ca. 95 % liegt. Weiterhin ist bemerkenswert, dass der Umsatz an Propin durch die Porosität der Membran noch stärker beeinflusst wird als die Selektivität für das Zwischenprodukt. Mit abnehmender Porosität steigt generell der Umsatz. Offenbar durchströmt bei einer sehr porösen Struktur der Großteil der Reaktanden die Membran ohne Kontakt zu den katalytischen Zentren.

Für die katalytischen Eigenschaften spielten auch andere Variationen bei der Membranherstellung eine Rolle. Je nach Wahl des Reduktionsmittels ließen sich Pd-Partikel im Größenbereich von 2 – 30 Nanometer herstellen, wodurch die katalytische Aktivität der erhaltenen Membran stark beeinflusst wurde. Weiterhin konnte die katalytische Aktivität der Membranen auf einfache Weise durch die eingebrachte Palladiummenge gesteuert werden. Auch die Verwendung von Blockcopolymeren (Polystyrol-*b*-Polyethylenoxid) unterschiedlicher Polystyrol-Blocklänge zur Metallstabilisierung zeigte Auswirkungen auf die Aktivität und die Selektivität der Membran. Durch eine kürzere Blocklänge des Polystyrolblocks wurde die Aktivität der Membran erhöht und die Selektivität leicht vermindert.

Die Ergebnisse der katalytischen Untersuchungen anhand der Propinhydrierung konnten durch die mathematische Modellierung auf Basis eines formalkinetischen Modells quantitativ beschrieben werden. Das angepasste Modell hat dabei nur im Bereich des unterstöchiometrischen bis äquimolaren Einsatzverhältnisses von Wasserstoff zu Propin Gültigkeit. Es gilt aber für Membranen mit verschiedener Dichte und bei verschiedener Verweilzeit der Reaktanden. Durch mathematische Anpassung wurde die Reaktionsordnung von Propin zu -1 bestimmt und diejenige von Wasserstoff zu $+1,5$. Der Wert der Aktivierungsenergie von Propin wurde mit 27 kJmol^{-1} ermittelt.

5 Ausblick

Bislang wurden Membranen mit PAA-Partikeln von ca. 80 nm hergestellt. Mähr zeigte, dass die Permeabilität der Membranen und somit ihre Stofftransporteigenschaften von der Größe der vernetzten PAA-Partikel abhängen (Abbildung 1-14 und [95]). Aus den Arbeiten von Purnama [97] ist bekannt, dass sich die Größe der Polymerpartikel durch die Monomerkonzentration bei der Dispersionspolymerisation steuern lässt. So ist eine Größensteuerung der PAA-Partikel im Bereich zwischen 85 und 250 nm bei der Herstellung der Dispersionen gegeben. Es könnte überprüft werden, ob sich dieses Fenster u. U. durch den Einsatz anderer Stabilisatoren, wie z. B. kommerziell erhältlichen Blockcopolymeren, noch erweitern lässt und noch kleinere Polymerpartikel darstellbar sind. Mit kleineren PAA-Partikeln können die Membranen in Ihrer Permeabilität noch weitergehend variiert werden.

Bei der Metallpartikelsynthese steht weiterhin die Frage im Vordergrund, durch welche Herstellungsparameter die Aktivität und nach Möglichkeit die Selektivität von Reaktionen an den Katalysatoren gesteuert werden können. Wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden konnte, beeinflussen die Blocklänge des stabilisierenden Blockcopolymers und das verwendete Reduktionsmittel die katalytischen Eigenschaften der Membran. Diese Arbeiten könnten mit weiteren Blockcopolymeren verschiedener Blocklänge (z. B. Polystyrol-block-Poly-4-vinylpyrrolidon) und weiteren Reduktionsmitteln fortgesetzt werden. Ein vielversprechender Ansatz zur Steuerung der Aktivität und Selektivität ist ferner der Einsatz bimetallischer Nanopartikel (s. Abschnitt 1.2.3).

Durch Vorversuche zeigte sich, dass die bisher ausgearbeiteten Synthesemethoden für eine Reaktivmembran nicht unbedingt übertragbar sind, wenn ein Parameter im Stoffsystem geändert wird. Genannt seien z. B. die Art und Löslichkeit des Metallsalzes und des Blockcopolymers. Die Komponenten Metallsalz (oder sogar Metallsalzgemisch), Blockcopolymer und Polyacrylsäure beeinflussen sich gegenseitig, so dass bei einer Änderung des Stoffsystems evt. auch der Syntheseweg des Verbundsystems modifiziert werden muss, um Membranen mit fein verteilten Metallpartikeln zu erhalten.

Bei der strukturellen Charakterisierung bleibt die Frage zu klären, in welcher Form das Metall an oder in der polymeren Matrix gebunden ist und welcher Anteil katalytisch aktiv ist, jeweils abhängig von der Präparationsmethode. Der Einsatz von Mikroskopietechniken,

wie z.B. AFM, STM und Kryo-TEM, sollte auch bei der weiteren Strukturaufklärung hilfreich sein. Die Anbindung der Metallpartikel an das Polymer könnte durch Messungen mit der analytischen Ultrazentrifuge untersucht werden: Hierzu detektiert man Palladium über die Absorption und die PAA-Partikel, welche im Überschuss vorliegen, über den Brechungsindex. Aus dem durch die analytische Ultrazentrifuge gewonnenen Sedimentationsprofil kann daher quantitativ bestimmt werden, ob ungebundene Pd-Partikel und ob unbelegte PAA-Partikel vorliegen.

Nachdem in der vorliegenden Arbeit ein Syntheseweg für Reaktivmembranen aus PAA-Pd-Verbundsystemen ausgearbeitet wurde, könnten die Gasphasenhydrierungen im vorhandenen Reaktor auf weitere Substrate ausgedehnt werden. Vorversuche zeigen, dass auch die Hydrierung von Butadien zu einem Gemisch aus isomeren Butenen (1-Buten, cis/trans-2-Buten) bis zu einem Umsatz von 70 % bei einer Selektivität von über 90 % möglich ist (Abbildung 5-1). Auch hier ist feststellbar, dass der Umsatz durch die Porosität der Membran beeinflusst wird, wie der Vergleich von der 10 % und der 20 % Membran zeigt.

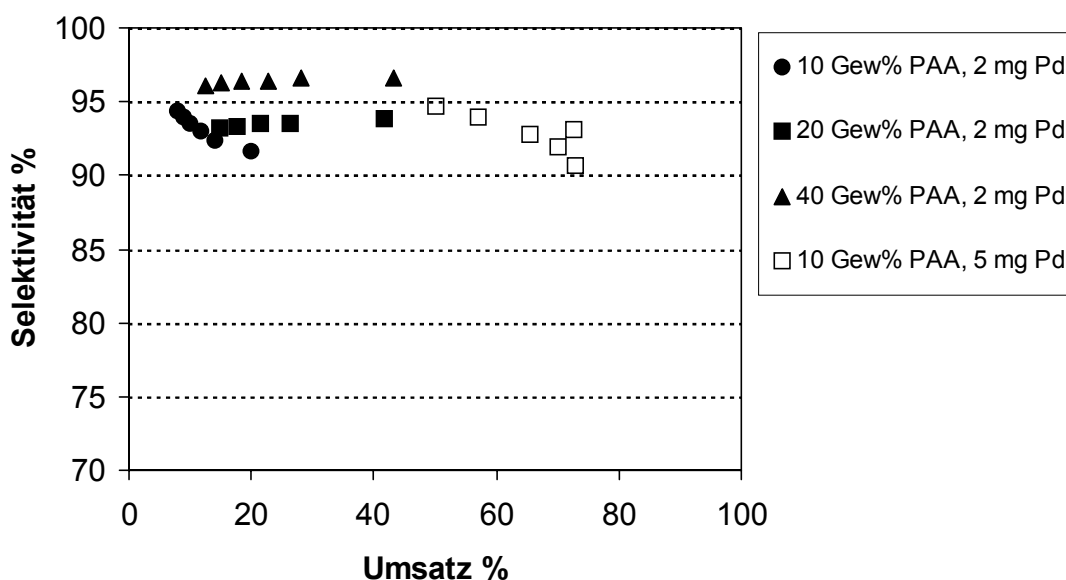


Abbildung 5-1: Hydrierung von Butadien; Selektivität in Abhängigkeit des Umsatzes für Membranen mit verschiedenem Polymer- und Metallgehalt (Membranen: 2 oder 5 mg Pd/ NaBH₄/ SE3010); Selektivität bezogen auf isomeres Butengemisch

Neben den bisherigen Untersuchungen zu Gasphasenhydrierungen an Modellreaktionen ist die Reaktivmembranen auch für technisch wichtige Reaktionen in Flüssigphase interessant. In der Flüssigphase kann ein breiteres Spektrum von Reaktanden eingesetzt werden, da nur die Löslichkeit und nicht ein ausreichend niedriger Siedepunkt vorauszusetzen ist. Daneben erlaubt die Reaktionsführung in der Flüssigphase eine weitere Variation des molaren Einsatzverhältnisses der Reaktanden. Die partielle Hydrierung von COD (cis,cis-1,5-Cyclooctadien) kann hier als Beispielreaktion dienen. Um eine hohe Löslichkeit von Wasserstoff in der flüssigen Phase zu erreichen, müssen sehr viel höhere Drücke angewendet werden. Der vorhandene Membranreaktor mit seiner Peripherie ist hierfür ungeeignet. Für die Flüssigphasenhydrierung von z.B. COD müßte daher ein temperierter Membranreaktor ausgelegt und aufgebaut werden, der auch bei Drücken bis zu 50 bar betrieben werden kann.

Die kinetische Modellierung würde durch die Erfassung weiterer Daten auf eine breitere Grundlage gestellt werden. Sinnvoll wäre die Durchführung von Versuchen, bei denen der Partialdruck eines der beiden Reaktanden Wasserstoff oder Alken/ Alkin durch Zugabe eines Inertgases (z.B. Stickstoff) konstant gehalten wird. So läßt sich der Einfluss des Partialdrucks des anderen Reaktanden und seine Reaktionsordnung genau ermitteln. Auf dieser Basis wäre die Modellierung der Kinetik nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus für konkurrierende Adsorption sinnvoll, die den realen Gegebenheiten besser entspricht als das formalkinetische Modell. Darauf lassen die rechnerisch ermittelte Reaktionsordnung des Propins von -1 (starke Chemisorption) und auch die Erkenntnisse anderer Untersuchungen schließen [116, 117].

6 Anhang

6.1 Abkürzungen und Symbole

ADVN	2,2-azobis(2,4- dimethylvaleronitril) (Azoiiinitiator)
EDX	Electron Diffractive-X-Ray Analysis
FC	Flow Controller
GC	Gaschromatograph, Gaschromatographie
PAA	Polyacrylsäure
PEO	Polyethylenoxid
PS	Polystyrol
PVA	Polyvinylalkohol
PVP	Polyvinylpyrrolidon
P2VP	Poly-2-vinylpyrrolidon
P4VP	Poly-4-vinylpyrrolidon
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SE3010	Polystyrol-block-polyethylenoxid, $M_w(\text{Polystyrol})=3000 \text{ g/mol}$, $M_w(\text{Polyethylenoxid})=1000\text{g/mol}$
SE1010	Polystyrol-block-polyethylenoxid, $M_w(\text{Polystyrol})=1000 \text{ g/mol}$, $M_w(\text{Polyethylenoxid})=1000 \text{ g/mol}$
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie

A	[m ²]	Membranfläche
D	[m]	Membrandurchmesser
E _{A,i}	[J mol ⁻¹]	Aktivierungsenergie von Teilreaktion i
Gew%	[-]	Gewichtsprozent
Δ _R H	[J mol ⁻¹]	Standardreaktionsenthalpie
k ₁	[bar ^{0,5} s ⁻¹]	Geschwindigkeitskonstante der 1. Teilreaktion
k ₂	[bar ^{-1,5} s ⁻¹]	Geschwindigkeitskonstante der 2. Teilreaktion
k _{∞,1}	[bar ^{0,5} s ⁻¹]	Stoßfaktor der 1. Teilreaktion
k _{∞,2}	[bar ^{-1,5} s ⁻¹]	Stoßfaktor der 2. Teilreaktion
K _i	[-]	Chemisorptionsgleichgewichtskonstante der Komponente i
Mol%	[-]	Molprozent
m	[g], [kg]	Masse
n	[Mol]	Stoffmenge
n _i	[-]	Reaktionsordnung der Komponente i
p	[bar]	Druck
p _i	[bar]	Partialdruck der Komponente i
R	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]	universelle Gaskonstante
r _i	[mol s ⁻¹]	Reaktionsgeschwindigkeit der Komponente i
t	[s]	Zeit
T	[K], [°C]	Temperatur
V	[m ³]	Volumen
Vol%	[-]	Volumenprozent

6.2 Chemikalien

- Acrylsäure, Aldrich, Reinheit 99 %
- ADVN (2,2-azobis(2,4- dimethylvaleronitril)), Wako
- Blockcopolymer SE 3010 (Polystyrol-block-polyethylenoxid, $M_w(\text{Polystyrol}) = 3000 \text{ /mol}$, $M_w(\text{Polyethylenoxid}) = 1000 \text{ g/mol}$) Goldschmidt AG
- Blockcopolymer SE 1010 (Polystyrol-block-polyethylenoxid, $M_w(\text{Polystyrol}) = 1000 \text{ g/mol}$, $M_w(\text{Polyethylenoxid}) = 1000 \text{ g/mol}$), Goldschmidt AG
- Cyclohexan, Merck, Reinheit 99,9%
- Cyclohexen, Merck, Reinheit 99%
- Ethanol, Merck, Reinheit 99,9%
- $\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{BH}$ (Superhydrid, 1M in Dimethoxy-triethylether), Aldrich
- NaBH_4 (0,5M in Dimethoxy-diethylether), Aldrich
- Palladiumacetat, Aldrich, Reinheit 98%
- Propin, Aldrich, Reinheit 98%
- 1,2,4-Trimethylbenzol, Aldrich, Reinheit 99 %

6.3 Maple Arbeitsblätter¹

Maple-Arbeitsblatt 1

Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten für gegebenen Umsatz und Selektivität

```
> restart;

# *****

# Hier Ausgabedatei festlegen:
> titel := `Kinetik`;
> Pfad := `D:\`:

# *****

# Hier Feststoffanteil der Membran angeben:
> paa := 0.10;

# *****

# Hier Durchmesser der Membran angeben:
> membrandurchmesser := 0.055;
> membranflaeche := (membrandurchmesser/2)^2*3.141592654;

# *****

# Hier Dicke der Membran angeben:
> membrandicke := 0.001;
> membranvolumen := membranflaeche*membrandicke*(1-paa);

# *****

# Hier Volumenstrom angeben [ml/min]:
> volstrom_in_ml_min := 23.5;
> volstrom := volstrom_in_ml_min/10^6/60;
> verweilzeit := membranvolumen/volstrom;

# *****

# Hier Anfangspartialdrücke von Wasserstoff und Propin eingeben:
> pH0 := 13.5/volstrom_in_ml_min;
> ppi0 := 10/volstrom_in_ml_min;
> res := proc( tau,k1 a,k1 e,k2a,k2e,s1,s2,soll,SolIX,SolIS )
> local
```

¹ programmiert von Dipl. Ing. Volker Lippelt

```

f,err,ini,loesung,lsg,hx,hx2,pix,pex,pWas,pPropin,pPropen,pPropan,k1,k2,k1o,k2o,X,
S,minD,Xo,So,datei,dgla,dglb,dglc,dgld;
> datei := cat(pfad,titel,`.txt`);
> hx := 1.5; hx2 := 1.5;
> pix := -1;
> pex := 1;
> f:= fopen(datei,WRITE,TEXT);
> fprintf(f,`%s\n\n%s\n\nReaktionsordn. H2(Propin): %3.2f, H2(Propen): %3.2f,
Propin: %3.2f, Propen: %3.2f\n\n`,titel,soll,hx,hx2,pix,pex);
> fprintf(f,`Verweilzeit: %5.2f s\n\n`,tau);
> Xo := 1; So := 1; minD := 10;
> dgla := diff(pH(t),t)=-k1*(pH(t)^hx)*(ppi(t)^pix)-k2*(pH(t)^hx2)*(ppe(t)^pex);
> dglb := diff(ppi(t),t)=-k1*(pH(t)^hx)*(ppi(t)^pix);
> dglc := diff(ppe(t),t)= k1*(pH(t)^hx)*(ppi(t)^pix)-k2*(pH(t)^hx2)*(ppe(t)^pex);
> dgld := diff(ppa(t),t)= k2*(pH(t)^hx2)*(ppe(t)^pex);
> ini := pH(0)=pH0,ppi(0)=ppi0,ppe(0)=0,ppa(0)=0;
> for k1 from k1a by s1 to k1e do
> for k2 from k2a by s2 to k2e do
>
> lsg := dsolve({dgla,dglb,dglc,dgld,ini},{pH(t),ppi(t),ppe(t),ppa(t)},type=numeric);
> err := traperror(lsg(tau));
> if (err=lasterror) then
> next;
> fi;
> loesung := lsg(tau);
> pWas := op(1,select(has,loesung,pH));
> pPropin := op(1,select(has,loesung,ppi));
> pPropen := op(1,select(has,loesung,ppe));
> pPropan := op(1,select(has,loesung,ppa));
> X:= (ppi0-op(2,pPropin))/ppi0;
> S := op(2,pPropen)/(ppi0-op(2,pPropin));
> if (abs(X-SollX)*abs(S-SollS)<minD)
> then
> Xo := X;
> So := S;
> minD := abs(X-SollX)*abs(S-SollS);
> k1o := k1;
> k2o := k2
> fi;

```

```

> fprintf(f,`k1,k2: %08.6f %08.6f - X: %08.6f - Sel.: %08.6f - p(H2,P3,P2,P1): %5.3f
%5.3f %5.3f
%5.3f\n`,k1,k2,X,S,op(2,pWas),op(2,pPropin),op(2,pPropen),op(2,pPropan));
> od;
> od;
> fprintf(f,`\n\nk1: %09.7f (%09.7f bis %09.7f)\nk2: %09.7f (%09.7f bis %09.7f)\nX: %09.7f\nS:
%09.7f\n`,k1o,k1o-s1,k1o+s1,k2o,k2o-s2,k2o+s2,Xo,So);
> fclose(f);
> NULL;
> end:

# *****

# Hier gemessenen Umsatz und gemessene Selektivität angeben:
> Sollumsatz := 0.653865306: SollSelekt := 0.8842269206:
> soll := sprintf(`%.Of%%-Membran: bei %.1f ml/min (%.1f H2;%.1f Propin)
Sollumsatz %08.6f, SollSelekt.
>%08.6f:`,paa * 100, volstrom_in_ml_min, pH0 * volstrom_in_ml_min, ppi0 *
volstrom_in_ml_min, Sollumsatz, SollSelekt):

# *****

# Hier Intervall für k1 und k2 angeben:
> k1a := 0.0528 : k1e := 0.0529: k2a := 0.2005: k2e := 0.2010:

# *****

# Hier Anzahl der Schritte angeben:
> schritte1 := 10: schritte2 := 5:
> s1 := (k1 e-k1 a)/schritte1:s2 := (k2e-k2a)/schritte2:
> res(`verweilzeit`,`k1a`,`k1e`,`k2a`,`k2e`,`s1`,`s2`,`soll`,`Sollumsatz`,`SollSelekt`);
> restart;

```

Maple-Arbeitsblatt 2

Kinetik der Hydrierung von Propin

Partialdrücke: pH=Wasserstoff, ppi=Propin, ppe=Propen, ppa=Propan

```
> restart;
> R := 8.31451:          # [J/(mol*K)]
# *****
# Hier Temperatur angeben:
> temp := 25:           # [°C]
> T1 := temp+273.15:    # [K]
# *****
# Hier (Umgebungs-)Druck angeben:
> p := 101325:          # [Pa]
# *****
# Hier Aktivierungsenergien angeben:
> EA1 := 26942.3382:    # [J/mol]
> EA2 := 32281.91653:   # [J/mol]
# Hier Stoßfaktoren angeben:
# Stoßfaktoren für k1: 4%:1896.213666; 10%: 2484.185206; 20%:
# 11057.45896; 30%: 13892.9363
# Stoßfaktoren für k2: 4%: 169181.0124; 10%: 40538.19925; 20%:
# 372101.4154; 30%: 386641.2923
# Annahme: EA1 und EA2 sind konstant für alle Membranen
> k10 := 11057.45896:
> k20 := 372101.4154:
# Geschwindigkeitskonstanten:
> k1(T) := k10*exp(-EA1/(R*T)):
> k2(T) := k20*exp(-EA2/(R*T)):
> k1T := evalf(subs(T=T1,k1(T))):
> k2T := evalf(subs(T=T1,k2(T))):
# *****
# Hier Feststoffanteil der Membran angeben:
> paa := 0.20:
# *****
# Hier Permeabilität der Membran angeben:
> BO := 1.4E-15:        # [m²]
```

```

# *****
# Viskosität des Einsatzgemisches:
# (Formel aus linearer Regression der Daten aus dem VDI-Wärmeatlas)
> eta := (0.0255*T1+0.9232)*(10^(-6));          # [Pa*s]
# *****

# Hier Durchmesser und Dicke der Membran angeben (Labor: 0.055 / 0.001):
> membrandurchmesser := 15.5:                  # [m]
> membranflaeche := (membrandurchmesser/2)^2*3.141592654: # [m²]
> membrandicke := 0.0040:                      # [m]
> membranvolumen := membranflaeche*membrandicke*(1-paa): # [m³]
# *****

# Hier Einsatzverhältnis und Molenstrom angeben:
> pH_zu_ppi := 1.2:
> molstrom_propin := 6.9444444: # [mol/s] (6.94 mol/s = 25 kmol/h)
# *****

# Volumenstrom, Druckverlust, Verweilzeit:
# Berechnung des Druckverlustes Deltap
f := membrandicke*eta*(1 +pH_zu_ppi)*R*T1 *molstrom_propin/(B0*membranflaeche):
> Deltap := -p/2+(sqrt(p*p+4*f)/2):             # [Pa]
> volstrom_propin := R*T1/(p+Deltap)*molstrom_propin: # [m³/s]
> volstrom := volstrom_propin+(pH_zu_ppi*volstrom_propin): # [m³/s]
> stroemung := volstrom/membranflaeche:        # [m/s]
> Deltap_bar := Deltap/100000:                 # [bar]
> verweilzeit := membranvolumen/volstrom:     # [s]
# *****

# Hier Reaktionsordnungen der Reaktanden eingeben:
> H_1exp := 1.5:H_2exp := 1.5:Pi_exp :=-1:Pe_exp := 1:
# *****

# Geschwindigkeitsgleichungen:
> fa := -k1*(pH(t)^H_1exp)*(ppi(t)^Pi_exp)-k2*(pH(t)^H_2exp)*(ppe(t)^Pe_exp):
> fb := -k1*(pH(t)^H_1exp)*(ppi(t)^Pi_exp):
> fc := k1*(pH(t)^H_1 exp)*(ppi(t)^Pi_exp)-k2*(pH(t)^H_2exp)*(ppe(t)^Pe_exp):
> fd := k2*(pH(t)^H_2exp)*(ppe(t)^Pe_exp):
> dgla := diff(pH(t),t)=fa:
> dglib := diff(ppi(t),t)=fb:
> dglic := diff(ppe(t),t)=fc:
> dgld := diff(ppa(t),t)=fd:

```

```

# *****
# Partialdrücke des Eduktstroms:
> pH0 := (1-(1/(pH_zu_ppi+1)))*(1+Deltap_bar):
> ppi0 := (1/(pH_zu_ppi+1))*(1+Deltap_bar):
# *****
# Hier Pd-Multiplikator angeben:
>pd:=4:
# *****
# Geschwindigkeitskonstanten unter Berücksichtigung der Kat.menge:
> k1 := k1T*pd:
> k2 := k2T*pd:
# *****
# Lösung des Gleichungssystems:
> ini := pH(0)=pH0,ppi(0)=ppi0,ppe(0)=0,ppa(0)=0:
> lsg := dsolve({dglA,dglB,dglC,dglD,ini},{pH(t),ppi(t),ppe(t),ppa(t)},type=numeric);
> #with(plots):
> #maxzeit := verweilzeit:
> #pa := odeplot(lsg,[t,pH(t)],0..maxzeit,color=blue):
> #pb := odeplot(lsg,[t,ppi(t)],0..maxzeit,style=POINT,symbol=BOX):
> #pc := odeplot(lsg,[t,ppe(t)],0..maxzeit,style=POINT,symbol=CROSS):
> #pd := odeplot(lsg,[t,ppa(t)],0..maxzeit,style=POINT,symbol=CIRCLE):
> #display(pa,pb,pc,pd);
> loesung := lsg(verweilzeit):

> pWas := op(1,select(has,loesung,pH));
> pPropin := op(1,select(has,loesung,ppi));
> pPropen := op(1,select(has,loesung,ppe));
> pPropan := op(1,select(has,loesung,ppa));
> Umsatz := (ppi0-op(2,pPropin))/ppi0;
> Sel := op(2,pPropen)/(ppi0-op(2,pPropin));

> fprintf(default,'T: %4.1f K - tau: %4.3f s - k1,k2: %07.5f %07.5f - X:
> %09.7f - S: %09.7f - p(H2,P3,P2,P1): %.3f %.3f %.3f
> %.3f\n',T1,verweilzeit,k1,k2,Umsatz,Sel,op(2,pWas),op(2,pPropin),op(2,
> pPropen),op(2,pPropan));

```

7 Literaturverzeichnis

- [1] J. Hagen, *Technische Katalyse*, VCH, Weinheim, 1996
- [2] CD Römpp Chemie Lexikon – Version 1.0, Georg Thieme Verlag, Stuttgart/New York, 1995
- [3] B. Golman, K. Shinohara, M. Kobayashi, *J. Chem. Eng. of Japan* **30**(3) (1997) 507
- [4] C. K. Lambert, R. D. Gonzales, *Catal. Lett.* **57** (1999) 1
- [5] E. Staude, *Membranen und Membrantrennprozesse*, VCH, Weinheim, 1992
- [6] J. A. Dalmon, in : *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Hrsg. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), Vol. **3**, Wiley-VCH, Weinheim, 1997
- [7] A. Julbe, D. Farusseng, C. Guizard, *J. Membr. Sci.* **181** (2001) 3
- [8] IUPAC Recommendation 1996. Terminology for membranes and membrane processes
- [9] B. J. Wood, *J. Catal.* **11** (1968) 30
- [10] A. S. Michaels, *Chem. Eng. Progr.* **64** (1968) 31
- [11] V. M. Gryaznov, V. M. Smirnov, L. K. Ivanova, A. P. Mishchenko, *Dokl. Akad. Nauk. SSR* **190** (1970) 144
- [12] I. F. J. Vankelecom, P. A. Jacobs, *Catal. Today* **56** (1-3) (2000) 147
- [13] J. Coronas, J. Santamaria, *Catal. Today* **51** (1999) 377
- [14] A. G. Dixon, *Catalysis* **14** (1999) 40
- [15] V. Gryaznov, *Catal. Today* **51** (1999) 391
- [16] K. K. Sirkar, P. V. Shanbhag, A. S. Kovvali, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38** (1999) 3715
- [17] J. N. Armor, *J. Membr. Sci.* **147** (1998) 217
- [18] J. Sanchez, T. T. Tsotsis, *Membr. Sci. Technol. Ser.* **4** (1996) 529
- [19] J. L. Falconer, R. D. Noble, D. P. Sperry, *Membrane Separations Technology: Principles and Applications* **2** (1995) 669
- [20] G. Sarraco, V. Specchia, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **36** (1994) 305
- [21] B. J. Zaman, A. Chakma, *J. Membr. Sci.* **92** (1994) 1
- [22] M. Torres, J. Sanchez, J. A. Dalmon, B. Bernauer, J. Lieto, *Ind. Eng. Chem. Res.* **33** (1994) 2421

-
- [23] J. Peureux, M. Torres, H. Mozzanega, A. Giroir-Fendler, J.A. Dalmon, *Catal. Today* **25** (1995) 409
- [24] X. L. Pan, B. J. Liu, G. X. Xiong, S. S. Sheng, J. Liu, W. S. Yang, *Catal. Lett.* **66**(3) (2000) 125
- [25] G. Vitulli, A. Verrazzani, E. Pitzalis, P. Salvadori, G. Capannelli, G. Martra, *Catal. Lett.* **44**(3,4) (1997) 205
- [26] I. C. Tilgner, C. Lange, H.W. Schmidt, W. F. Maier, *Chem. Eng. Technol.* **21**(7) (1998) 565
- [27] C. Lange, Dissertation, Universität Essen, Verlag Mainz, Aachen 1998 (ISBN 3-89653-345-2)
- [28] V. T. Zaspalis, W. Van Praag, K. Keizer, J. G. Van Ommen, J. H. R. Ross, A. J. Burggraaf, *Appl. Catal.* **74** (1991) 205
- [29] G. Emig, R. Dittmeyer, in: *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Hrsg. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), Vol. **3**, Wiley-VCH, Weinheim, 1997
- [30] H. Arnold, F. Döbert, J. Gaube, in: *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Hrsg. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), Vol. **5**, Wiley-VCH, Weinheim, 1997
- [31] V. T. Zaspalis, Ph. D. Thesis, Twente University, the Netherlands, 1990
- [32] P. Cini, M. P. Harold, *AIChE J.* **37** (1991) 997
- [33] D. Uzio, J. Peureux, M. Torres, A. Giroir-Fendler, J. Ramsay, J. A. Dalmon, *Appl. Catal.* **96** (1993) 83
- [34] F. P. Getton, V. A. Self, J. M. Ferguson, J. G. Leadley, P. A. Sermon, M. Montes, *Ceram. Trans.* **81** (1998) 355
- [35] H. Zhao, G. Xiong, G. V. Baron, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **118** (1998) 717
- [36] T. Okubo, M. Watanabe, K. Kusakabe, S. Morooka, *Key Eng. Mater.* **61-62** (1991) (Inorg. Membr., ICIM2-91) 71
- [37] C. Lange, S. Storck, B. Tesche, W. F. Maier, *J. Catal.* **175** (1998) 280
- [38] L. Tröger, H. Hünnefeld, S. Nunes, M. Oehring, D. Fritsch, *Z. Phys. D* **40** (1997) 81
- [39] B. Orlich, E. Kempin, K. H. Reichert, R. Schomäcker, *Chem. Ing. Tech.* **72** (2000) 1209
- [40] S. Ziegler, J. Theis, D. Fritsch, *J. Membr. Sci.* **187** (2001) 71
- [41] C. Liu, Y. Xu, S. Liao, D. Yu, *Appl. Catal. A* **172**(1) (1998) 23
- [42] C. Liu, Y. Xu, S. Liao, D. Yu, Y. Zhao, Y. Fan, *J. Membr. Sci.* **137**(1-2) (1997) 139
- [43] A. B. R. Mayer, M. Antonietti, *Colloid Polym. Sci.* **276**(9) (1998) 769
- [44] J. P. Spatz, A. Roescher, M. Möller, *Adv. Mater.* **8**(4) (1996) 337

-
- [45] H. Weller, *Angew. Chem.* **105** (1993) 43
- [46] J. S. Bradley, in: *Clusters and Colloids* (Hrsg: Günter Schmid), VCH, Weinheim 1994
- [47] J. H. Fendler, F. C. Meldrum, *Adv. Mater* **7** (1995) 607
- [48] G. Walker, *New Sci.* **147** (1995) 28
- [49] E. Matijevic, *Langmuir* **10** (1994) 8
- [50] *Nanosize and Nanocomposite Materials* (Hrsg.: S. Komarnenei, J.C. Parker, G.J. Thomas), Materials Research Society, Pittsburgh, 1993
- [51] S. Förster, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **10**(3) (1998) 195
- [52] C. Göltner, S. Henke, M. Weißenberger, M. Antonietti, *Angew. Chem.* **110**(5) (1998) 633
- [53] L. Bronstein, M. Antonietti, P. Valetsky, in: *Nanoparticles and Nanostructured Films* (Hrsg: J.H. Fendler) Wiley-VCH, 1998
- [54] A. B. R. Mayer, *Mater. Sci. Eng.* **C6** (1998), 155
- [55] H. Hirai, H. Chawanya, N. Toshima, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* **2** (1981) 99
- [56] J. Le Bars, U. Specht, J. S. Bradley, D. G. Blackmond, *Langmuir* **15**(22) (1999) 7621
- [57] S. Klingelhoefer, W. Heitz, A. Greiner, S. Oestreich, S. Foerster, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**(42) (1997) 10116
- [58] J. F. Ciebien, R. E. Cohen, A. Duran, *Mater. Sci. Eng.* **C7** (1999) 45
- [59] M. V. Seregina, L. M. Bronstein, O. A. Platonova, D. M. Chernyshov, P. M. Valetsky, J. Hartmann, E. Wenz, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **9**(4) (1997) 923
- [60] H. Hirai, N. Yakura, Y. Seta, S. Hodoshima, *React. Func. Polym.* (1998), 121
- [61] N. Toshima, M. Harada, Y. Yamazaki, K. Asakura, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 9927
- [62] N. Toshima, T. Yonezawa, K. Kushihashi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89**(14) (1993) 2537
- [63] M. T. Reetz, M. Dugal, *Catal. Lett.* **58**(4) (1999) 207
- [64] Q. Wang, H. Liu, H. Wang, *J. Colloid Interface Sci.* **190**(2) (1997) 380
- [65] P. Lu, T. Teranishi, K. Asakura, M. Miyake, N. Toshima, *J. Phys. Chem. B* **103**(44) (1999) 9673
- [66] M. Liu, W. Yu, H. Liu, J. Zheng, *J. Colloid Interface Sci.* **214**(2) (1999) 231
- [67] M. Liu, W. Yu, H. Liu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **138**(2-3) (1999) 295
- [68] X. Yang, H. Liu, H. Zhong, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **147**(1-2) (1999) 55

-
- [69] H. Bönnemann, W. Brijoux, A. Schulze-Tilling, K. Siepen, *Top. Catal.* **4**(3,4) (1998) 217
- [70] E. Sulman, Y. Bodrova, V. Matveeva, N. Semagina, L. Cervený, V. Kurtc, L. Bronstein, O. Platonova, P. Valetsky, *Appl. Catal. A* **176**(1) (1999) 75
- [71] E. Sulman, V. Matveeva, A. Usanov, Y. Kosivtsov, G. Demidenko, L. Bronstein, D. Chernyshov, P. Valetsky, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **146**(1-2) (1999) 265
- [72] W. Yu, H. Liu, M. Liu, Z. Liu, *React. Funct. Polym.* **44**(1) (2000) 21
- [73] W. Yu, H. Liu, M. Liu, Q. Tao, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **138**(2-3) (1999) 273
- [74] W. Yu, Y. Wang, H. Liu, W. Zheng, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **112**(1) (1996) 105
- [75] X. Zuo, H. Liu, M. Liu, *Tetrahedron Lett.* **39**(14) (1998) 1941
- [76] X. Zuo, H. Liu, D. Guo, X. Yang, *Tetrahedron* **55**(25) (1999) 7787
- [77] J. U. Koehler, J. S. Bradley, *Langmuir* **14**(10) (1998) 2730
- [78] N. Toshima, Y. Wang, *Langmuir* **10** (1994) 4575
- [79] H. Bönnemann, W. Brijoux, in: *Active Metals* (Hrsg: Alois Fürstner), VCH, Weinheim 1996
- [80] Y. Wang, H. Liu, Y. Jiang, *J. Chem. Soc. Chem. Comm* (1989) 1878
- [81] H. Hirai, M. Ohtaki, M. Komiyama, *Chem. Lett.* (1986) 269
- [82] H. Hirai, N. Yakura, Y. Seta, S. Hodoshima, *React. Funct. Polym.* (1998) 121
- [83] H. Hirai, M. Ohtaki, M. Komiyama, *Chem. Lett.* (1987) 149
- [84] W. Yu, M. Liu, H. Liu, X. An, Z. Liu, X. Ma, *J. Mol. Cat. A* **142**(2) (1999) 201
- [85] L. Bronstein, E. Kraemer, B. Berton, C. Burger, S. Foerster, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **11**(6) (1999) 1402
- [86] U. Prüsse, S. Hörold, K. D. Vorlop, *Chem. Ing. Tech.* **69** (1997) 100
- [87] A. B. R. Mayer, J. E. Mark, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **35**(8) (1997) 1207
- [88] A. B. R. Mayer, J. E. Mark, *Angew. Makromol. Chem.* **268** (1999) 52
- [89] S. Fengler, Dissertation, TU-Berlin, Shaker Verlag, Aachen, 1995 (ISBN 3-8265-0783-5)
- [90] S. Fengler, K. H. Reichert, *Angew. Makromol. Chem.* **225** (1995) 139
- [91] Patent Application EP 94104818.3, Th. Goldschmidt AG, J. Fock, G. Körner, K. H. Reichert, S. Fengler, R. Smolin
- [92] M. Dauben, Dissertation, TU-Berlin, Shaker Verlag, Aachen, 1996 (ISBN 3-8265-1617-6)

-
- [93] M. Dauben, K. Platkowski, K. H. Reichert, *Angew. Makromol. Chem.* **250** (1997) 67
- [94] M. Dauben, K. H. Reichert, P. Huang, J. Fock, *Polymer* **37** (1996) 2827
- [95] U. Mähr, H. Purnama, E. Kempin, R. Schomäcker, K. H. Reichert, *J. Membr. Sci.* **171** (2000) 285
- [96] U. Mähr, Dissertation, TU-Berlin, 2001
- [97] H. Purnama, Diplomarbeit, TU-Berlin, 2000
- [98] J. P. Spatz, T. Herzog, S. Mossmer, P. Ziemann, M. Möller, *ACS Symp. Ser.* **706** (1998) 12
- [99] A. B. R. Mayer, J. E. Mark, *Colloid Polym. Sci.* **275** (1997) 333
- [100] A. B. R. Mayer, J. E. Mark, R. E. Morris, *Polymer Journal* **30**(3) (1998) 197
- [101] A. Roescher, M. Moeller, *Proc. ACS Meeting, PMSE Div.* **73** (1995) 156
- [102] M. Antonietti, E. Wenz, L. Bronstein, M. Seregina, *Adv. Mater.* **7**(12) (1995) 1000
- [103] M. Moffitt, L. McMahon, V. Pessel, A. Eisenberg, *Chem. Mater.* **7** (1995) 1185
- [104] Verein Deutscher Ingenieure, *VDI-Wärmeatlas*, 6. erweiterte Auflage, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1991
- [105] M. L. Derrien, *Stud. Surf. Catal.* **27** (1986) 613
- [106] G. B. Kistiakowski, A.G. Nickle, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **10** (1951) 175
- [107] G. Rother, Diplomarbeit, TU-Berlin, 1996
- [108] Volker Lippelt, Studienarbeit, TU-Berlin, 2001
- [109] R. S. Mann, K. C. Khulbe, *Can. J. Chem.* **47** (1969) 215
- [110] G. C. Bond, J. Sheridan, *Trans. Faraday Soc.* **48** (1952) 651
- [111] S. D. Jackson, G. Kelly, *J. Mol. Cat.* **87** (1994) 275
- [112] J. T. Wehrli, D. J. Thomas, M. S. Wainwright, D. L. Trimm, *Appl. Catal.* **66** (1990) 199
- [113] H. R. Aduriz, P. Bodniaruk, M. Dennehy, C. E. Giola, *Appl. Catal.* **58** (1990) 227
- [114] G. C. Bond, P. B. Wells, *Adv. Catal.* **15** (1964) 91
- [115] C. Weimer, D. Reinig, S. Göbel, H. Arnold, J. Gaube, in: *Selective Hydrogenations and Dehydrogenations* (Hrsg.: M. Baerns, J. Weitkamp), Kassel, 1993
- [116] J. C. Fajardo, *Chemical Engineering and Processing* **35** (1996) 203
- [117] H. Uygur, S. Atalay, T. Savasci, *J. Chem. Eng. of Japan* **2** (1998) 178

Lebenslauf

Name: Andreas Beyer Familienstand: ledig
 geboren am: 20.05.1971 in Kassel Staatsbürgerschaft: deutsch

Schulbildung

1977 – 1981 Grundschule, Schauenburg-Elgershausen
 1981 – 1987 Erich-Kästner-Gesamtschule, Baunatal
 1987 – 1990 Gymnasiale Oberstufenschule, Kassel-Oberzwehren

09/1990 – 05/1991 Ausbildung zum Industriekaufmann –vorzeitig beendet;
 Job bei der Deutschen Bundespost

Ersatzdienst

06/1991 – 09/1992 Zivildienst, Umweltamt der Stadt Baunatal

Studium

10/1992 – 03/1995 Chemiestudium an der Universität Freiburg
 10/1994 Vordiplom
 04/1995 – 03/1998 Fortsetzung des Chemiestudiums an der TU Berlin
 03/1998 Diplom; Diplomarbeit über das Thema „Charakterisierung von Mutanten des bakteriellen Photosystems mit ENDOR-Spektroskopie“
 05/1998 – 07/2001 wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis von Prof. Reichert, Anfertigung der Dissertation über das Thema „Reaktivmembranen aus Polyacrylsäure-Palladium-Verbundsystemen“

Stipendien

1995 Klaus Koch Stipendium der TU Berlin
 08/1998 – 03/2000 Stipendium im Graduiertenkolleg Polymere Werkstoffe der DFG

Lehrtätigkeit

Ausarbeitung und Betreuung des Praktikums „Polymerization Technology“ im Rahmen des Masterstudiengangs Polymer Science (englisch) und des Praktikums Polymerisationstechnik an der TU Berlin